Ozonisationsversuche und Absorptionsmessungen am β-Ionon.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
einer Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität zu Erlangen

vorgelegt von

Gerd Fritz Richter

aus Magdeburg.

Tag der mündlichen Prüfung: 26. Juni 1936.

Buchdruckerei Robert Windsheimer, Erlangen-Bruck.
1936

1937/4

Dekan: Prof. Dr. J. Schwemmle
Referent: Prof. Dr. R. Pummerer

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Gewidmet meinem lieben

Vater

und durch ihn der Firma

Fritz W. Richter

Magdeburg.

Vorliegende Arbeit wurde vom Mai 1934 bis Mai 1936 am Chemiſchen Laboratorium der Univerſität Erlangen ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Univerſitätsprofeſſor Dr. R. Pummerer

möchte ich auch an dieſer Stelle für die Anregung zu dieſer Arbeit und für ſeine wohlwollende Unterſtützung mit Rat und Tat meinen ergebenſten Dank ausſprechen.

Herrn Dr. R. Meiſter danke ich für die Ausführung zahlreicher Mikro-Analyſen und -Molekulargewichtsbeſtimmungen ſowie ganz beſonders für die liebenswürdige und mühevolle Mitarbeit bei der Durchführung der optiſchen Meſſungen.

✶

Inhaltsverzeichnis.

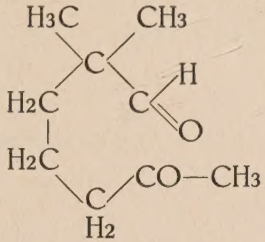
	Seite
A. Einleitung	3
B. Theoretiſcher Teil	7
I. Darſtellung von reinem β-Ionon	7
1) Iononſemicarbazone	8
2) Ionon 2,4-Dinitrophenylhydrazone	9
II. Reaktionsgeſchwindigkeit der Iononddoppelbindungen und Aufnahme einer Kurve zum Erhalt des krit. Punktes	10
III. Iſolierung eines feſten Iononddiozonids	11
IV. Ozoniſationsbedingungen	12
V. Spaltungsmethoden	16
VI. Spaltprodukte	18
1) β-Cyclo-Geraniumſäure	19
2) β-Cyclo-Citral	21
3) Geronaldehyd	22
4) über ein Trimethylcyclohexanon	24
5) Zwiſchenprodukte	26
VII. Ozoniſationsſchema und Zuſammenfaſſung	33
C. Praktiſcher Teil.	34
I. β-Ionon Darſtellung	34
II. Bromtitration während der Ozoniſation von β-Ionon	36
III. Ozonapparatur	39
IV. Ozoniſationen	39
V. Abſorptionskurven im Ultraviolett	45
VI. Konzentrationsbeſtimmungen von techniſchen Iononen	49
Anhang.	
Über ein Trimethylcyclohexanon aus Labdanumöl	52

Digitized by the Internet Archive
in 2026

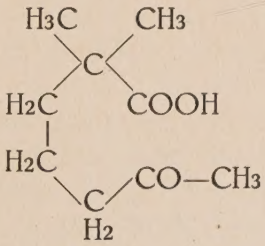
https://archive.org/details/IA41533902_0142

Einleitung.

Bei ihren Arbeiten über den Carotinabbau durch Ozoniſation fanden *R. Pummerer, Rebmann* und *Reindel* im Jahre 1930[1]) gelegentlich dreier Ozoniſationsverſuche am β-Ionon einen Körper, dem ſie auf Grund ſeiner Analyſe und ſeines Molgewichtes, ſowie ſeines Verhaltens gegen Aldehydreagentien die Formel eines Geronaldehyds zu-



ſchrieben. Irgendwelche kriſtalline Derivate konnten — außer mikrokriſtallinen, farbloſen Nadeln eines Ferrocyanats — nicht erhalten werden. Lediglich die Oxydation mit H_2O_2 in Eiseſſig auf dem Waſſerbad gab etwas Aufklärung, da Geronſäure



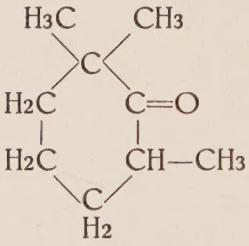
gebildet wurde, was durch Miſchſchmelzpunkt der Semicarbazone auch bewieſen werden konnte. Weitere Ergebniſſe konnten nicht erzielt werden, da ein vierter Ozoniſationsverſuch zur Beſchaffung neuen Materials einen völlig anderen Verlauf nahm. Die erhaltenen Ergebniſſe konnten alſo nicht vervollſtändigt werden und außerdem zeigte der

1) B. III. Mitteil. 64, II, 492 (1931); IV. Mitteil. B. 66, 798 (1933).

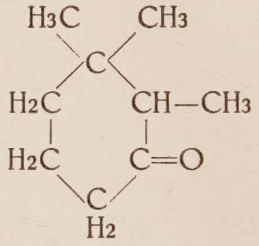
mißlungene Verſuch, daß die Reproduzierbarkeit nicht einfach war und von irgendwelchen noch nicht bekannten Faktoren abhing.

Außerdem erhielten *R. Pummerer* und *Rebmann* im Jahre 1933[1]) ebenfalls mit Ozon ein Spaltſtück des β-Ionons von ganz ähnlichem Geruch wie Geronaldehyd, das jedoch kohlenſtoffreicher iſt und außerdem ein Semicarbazon gibt mit ſcharfem und konſtanten F. P. von 206°. Die Analyſe ergab für das Semicarbazon eines Trimethylcyclohexanons gut ſtimmende Werte. Als Strukturformeln kämen 2 Möglichkeiten in Betracht:

I.



II.



Ein α-Trimethylcyclohexanon (I) iſt in der Literatur von *H. Maſſon*[2]) ſowie *R. Cornubert*[3]) bereits beſchrieben worden. Der von dieſen beiden Forſchern gefundene K.-P.$_{10}$ von 66—67° liegt zwar in der Nähe des von *R. Pummerer* und *Rebmann* gefundenen von 64°, doch laſſen ſich hieraus keine Schlüſſe ziehen, da dies Keton noch mit Geronaldehyd verunreinigt war, von dem es auch durch wiederholte Fraktionierung nicht getrennt werden konnte. Ein anderer Unterſchied liegt im F.P. der Semicarbazone. Während *Maſſon* 220—221° und *Cornubert* 216—217° als Schmelzpunkt anführen, wurde von *R. Pummerer* und *Rebmann* nach 3maligem Umkriſtalliſieren ein konſtanter F.P. von 206° gefunden. Dieſer Unterſchied könnte aber von der Verwendung des „bloc Maquenne" durch die franzöſiſchen Forſcher herrühren. Bemerkt ſei übrigens, daß dieſe ihr Keton nicht aus Ionon, ſondern aus Labdanumöl iſo-

1) IV. Mitteil. Ber. 66, 798 (1933).
2) Compt. rend. Acad. Sciences 154, 517, (C 1912, I 1215).
3) Bull. Soc. chim. France (4) 41, 894 (1927) (C. 1927, III 1261).

lierten. Meine Aufgabe war nun, die Verſuche die beim β-Ionon zu Geronaldehyd und Trimethylcyclohexanon geführt hatten, zu reproduzieren, ihre Bedingungen zu ſtudieren und eventuell neue Spaltſtücke zu iſolieren. Ferner wollte ich das von *Cornubert* und *Maſſon* erhaltene Trimethylcyclohexanon ebenfalls aus Labdanumöl herſtellen und näher auf ſeine Ähnlichkeit mit dem von *R. Pummerer* und *Rebmann* gefundenen unterſuchen. Schließlich ſollten die Abſorptionskurven von α- u. β-Ionon im Ultraviolett aufgenommen und hierauf eine Methode zur Beſtimmung des Gehaltes techniſcher Ionone aufgebaut werden.

Theoretiſcher Teil.

B I. Herſtellung des reinen β-Ionons.

Um möglichſt viel Iononozoniſationen durchführen zu können — mit nicht zu kleinen Anſätzen, wegen der ſehr geringen Ausbeute an Geronaldehyd, (4,5 % der angeſetzten Iononmenge) — war die Hauptaufgabe zunächſt, größere Mengen völlig reinen Ionons herzuſtellen. Da ſich die käuflichen Iononprodukte, die über die Biſulfitverbindung gereinigt werden, für unſere Zwecke als nicht rein genug erwieſen, reinigte ich dieſe noch einmal über das Semicarbazon. Die Umkriſtalliſation wurde aus Alkohol vorgenommen, dem zum Ausfällen 2 % Waſſer zugegeben wurden. Verſuche, ſtatt Alkohol Eſſigeſter zu verwenden, ergaben 40 % ſchlechtere Ausbeuten. Gewaſchen wurde mit Petroläther. Nach zweimaligem Umkriſtalliſieren wurde beim β-Ionon Semicarbazon ein konſtanter F.P. von 147° und beim α-Ionon ein ſolcher von 103° gefunden. Bei der Waſſerdampfdeſtillation wurde zur Zerſetzung des Semicarbazons kriſt. Oxalſäure verwandt im Verhältnis Semicarbazon : Säure = 1 : 2,5. Von der Benutzung von Schwefelſäure als Zerſetzungsmittel nahm ich nach einigen Verſuchen Abſtand, da das ſo erhaltene Ionon von ziemlich brauner Farbe und ſchlechtem Geruch war (Citralgeruch). Die weitere Reinigung des Rohjonons geſchah durch Vakuumdeſtillation,

Verwendet wurde zu Ozoniſationszwecken nur die Fraktion 133—135°/14 mit einem Brechungsindex von $n_{D\ 17.5} = 1.52013$ beim β-Ionon. Beim α-Ionon benutzte ich die Fraktion von 130—131.5/14 und $n_{D\ 16.5} = 1.50035$. Auch dieſes reinſte Material wurde unmittelbar vor der Ozoniſation nochmals überdeſtilliert mit Vor- und Nachlauf. Ionon, das über ½ Jahr alt war, reinigte ich erneut über das Semicarbazon.

Ionenſemicarbazone.

Bei dieſen Reinigungen machte ich einige Beobachtungen, auf die ſchon *Tiemann*[1]) hingewieſen hat. Ich erwähne ſie lediglich deshalb hier, weil ſie in einem gewiſſen Widerſpruch zu den bisherigen Annahmen ſtehen. *Tiemann* ſchreibt, daß das α-Ionon mehrere iſomere, verſchieden ſchmelzende Semicarbazone bilde. Bei der Behandlung von reinem α-Ionon mit Semicarbazid-Chlorhydrat bilde ſich zunächſt die bei 107—108° ſchmelzende Modifikation. Nach einigen Umkriſtalliſationen aus 60% Alkohol ſteige der Schmelzpunkt und werde bei 137—138° konſtant. Dies ſei diejenige Modifikation die am leichteſten zu iſolieren und am ſtabilſten wäre. Bei der Behandlung von gewöhnlichem Ionon mit Semicarbazid-Chlorhydrat bilde ſich ebenfalls zunächſt die niedrig ſchmelzende Verbindung, die nach einigen Umkriſtalliſationen ſtets etwas β-Ionon Semicarbazon mit einem F.P. von 148° liefert. Die Frage, ob das bei 107—108° ſchmelzende Produkt nun rein oder ein Gemiſch ſei, könne auf Grund der eben geſchilderten Ergebniſſe allein noch nicht entſchieden werden. Hierzu möchte ich bemerken: Ich erhielt aus reinem α-Ionon genau wie *Tiemann* ſofort die niedrig ſchmelzende Modifikation. Aus gewöhnlichem Ionon erhielt ich aber nach Abtrennung des bei 148° ſchmelzenden β-Ionon-Anteils nicht etwa ebenfalls das bei 107—108° ſchmelzende Produkt ſondern ſofort ein bei 135—136° (nicht umkriſtalliſiert) ſchmelzendes. Dieſes erwies ſich nun nicht als ſtabil im Gegenſatz zu *Tiemanns* Anſicht.

1) B. 31. II, 1736 (1898).

Nach längerem Stehen (es wurde nach 1 Jahr erſt bemerkt) in braunem Gefäß gegen Licht und Feuchtigkeit geſchützt, zeigte es jetzt einen Schmelzpunkt von 107—108°. Hierdurch dürfte die Annahme wohl berechtigt ſein, daß die Iſomeren auch ohne äußere Einflüſſe ineinander übergehen können und ferner, daß die Modifikation von 137—138° ebenfalls nicht ſtabil iſt, ſondern ſogar das Beſtreben hat von ſich aus die niedrig ſchmelzende Konfiguration zu bilden. Eine Reproduktion dieſer Umlagerung war aus Zeitgründen nicht mehr möglich.

Ionondinitrophenylhydrazone.

Bei dieſer Gelegenheit ſtellte ich auch die bisher unbekannten 2,4 Dinitrophenylhydrazone von beiden Iononiſomeren her. Nach der Methode von *Brady*[1]) erhält man beſonders das β-Ionondinitrophenylhydrazon erſt nach tagelangem Stehen in feſtem Zuſtand. Auch *Allen*[2]) erwähnt zweitägiges Erſtarren. Am günſtigſten erwies ſich ein Anſatz, der 1 g 2,4 Dinitrophenylhydrazin auf 100 g 10% Vol. H_2SO_4 enthält. Dieſe Löſung wird mit der berechneten Menge Ionon verſetzt und ½ Stunde auf dem Waſſerbad leicht erwärmt. Nach 1 Stunde fällt das Hydrazon vom α-Ionon bereits aus, während β-Ionon bis zu 2 Tagen gebraucht. Umkriſtalliſiert wurden beide Iſomere aus 96% Alkohol, nachgewaſchen mit eiskaltem Petroläther. Beſonders β-Ionon iſt auf dieſe Art ſchlecht zu iſolieren, die keinerlei Vorteile gegenüber dem Semicarbazon bietet. Dagegen iſt das α-Ionon-dinitrophenylhydrazon leichter zu erhalten als das entſprechende Semicarbazon, ſeine Reinigung bis zu konſtantem F. P. aber langwieriger als dort. Als Schmelzpunkte wurden gefunden:

α-Ionon orange Kriſtalle F. P. 147—148°

β-Ionon rote Kriſtalle F. P. 126—127°. Beide Werte unkorrigiert[3]).

---

1) C. 43. II. 3705 (1931); Journ. chem. Soc. 1931, 756—759.

2) C. 42. II. 2679 (1930); Journ. Americ. chem. Soc. 52, 2955—2959.

3) Bei Abſchluß vorliegender Arbeit wird bekannt, daß gleichzeitig beide Hydrazone von H. H. Strain dargeſtellt wurden. [C 47, II, 208 (1935)].

Während die Analyſe des β-Hydrazons Werte lieferte, die 1,5% zu niedrig lagen, was auch den gegenüber *Strain* um 2° tieferen F.P. erklärt, ergab die Verbrennung des α-Ionon Hydrazons gutſtimmende Reſultate:

Sbſt.: 4,678 mg CO_2 10,504 H_2O 2,794

Ber.: C 61,25 H 6,50

Gef.: C 61,24 H 6,68

II. Ehe ich auf die eigentlichen Ozoniſationsverſuche zu ſprechen komme, möchte ich noch kurz die Unterſuchungen erwähnne, die ich vor dem Ozoniſationsbeginn anſtellte.

Reaktionsgeſchwindigkeit der Iononddoppelbindungen.

Zunächſt kontrollierte ich die Reaktionsgeſchwindigkeit der beiden Ionon-Doppelbindungen durch Titration mit Brom in Tetrachlorkohlenſtoff. Es kam mir bei dieſem Verſuch lediglich darauf an, feſtzuſtellen ob beide Doppelbindungen gleichzeitig oder zunächſt nur eine und die zweite dann etwas ſpäter und ſchwerer angegriffen würden. Das Reſultat war, daß beide Doppelbindungen gleichzeitig oder zumindeſt unmittelbar hintereinander Brom anlagern. Die für 2 Doppelbindungen berechnete Menge Brom war bei zwei Kontrollverſuchen jedesmal in kürzeſter Zeit ohne irgendeine erkennbare Pauſe verbraucht. Ein anderer Verſuch hatte zum Ziel β-Ionon daraufhin zu unterſuchen, ob bei der Ozoniſation ein kritiſcher Punkt auftrete. Als ſolchen könnte man in dieſem Falle den Punkt bezeichnen, bis zu dem entweder eine gewiſſe Menge Ozonids gebildet wurde, die ſich von da ab nicht mehr oder nur ſehr wenig vergrößert, oder aber den Punkt, von dem ab ſich in der Ozonidbildung eine Konſtanz einſtellt, die erſt nach einiger Zeit aufgehoben wird. Dieſe Unterſuchung ſtellt eigentlich einen Vergleich der oben mit Brom erhaltenen Reſultate mit denen durch Ozon dar. Wie zu erwarten war, ergab die aufgenommene Kurve auch eine Beſtätigung des vorhin Geſagten. Es ſtellt ſich kein kritiſcher Punkt ein, ſondern die Kurve zeigt einen faſt geradlinigen, gleichmäßigen Abfall, der erſt in der letzten halben Stunde der Ozoni-

ſation, nachdem faſt 3/4 des Ionons bereits ozoniſiert iſt, im Laufe einer halben Stunde dann ſteiler abfällt. Unterbrochen wird die Kurve nur durch den Punkt der Jodabſcheidung, auf den ich ſpäter noch zu ſprechen komme. Die Meſſungen wurden ſo durchgeführt, daß β-Ionon in Chloroform gelöſt ozoniſiert wurde. Nach ungefähr jedesmal 1/2 Stunde wurde eine Probe mit Brom in Tetrachlorkohlenſtoff titriert und auf Beſtändigkeit immer eine Wartezeit von 10 Minuten innegehalten. Die Verſuche mußten zweimal wiederholt werden, da ſtarke Subſtitution falſche Reſultate vortäuſchte. Die Kurve iſt ſo aufgeſtellt, daß als Absziſſe die jeweilige Zeit und als Ordinate die verbrauchten ccm Bromlöſung aufgetragen wurden.

III. Iſolierung eines feſten Iononditozonids.

Gelegentlich der Aufnahme dieſer Kurve iſolierte ich übrigens ein feſtes Iononozonid. Während bei den üblichen Ozoniſationen ſich nie ein Niederſchlag gezeigt hatte, trat hier gegen Ende der Ozoniſierung ein weißer, flockiger Niederſchlag auf. Dieſer wurde beim Stehen unter Luftabſchluß und Eiskühlung ſchleimig und haftete an den Wänden des Ozoniſationsgefäßes. Nach einigen vergeblichen Verſuchen konnte ich den äußerſt ſchlecht filtrierbaren, ſchaumartigen Niederſchlag unter Feuchtigkeitsausſchluß iſolieren, mit Petroläther (80°) waſchen und nach Trocknung im Hochvacuum zur Verbrennung bringen.

7,147 mg Sbſt.: 14,168 mg CO_2, 4,567 mg H_2O

$C_{13}H_{20}O_7$ Ber.: C 54,14 H 7,00

Gef.: C 54,06 H 7,15

Die gefundenen Werte paſſen alſo recht gut auf Ionon, deſſen beide Doppelbindungen ozoniſiert ſind. Für ein nur zur Hälfte ozoniſiertes Ionon würde ſich die Analyſe folgendermaßen geſtalten:

$C_{13}H_{20}O_4$ Ber.: C 64,96 H 8,39

Da die Ozoniſation, wie ja die Kurve zeigt, zu Ende war und infolgedeſſen am Reaktionsprodukt keine Veränderung mehr zu erwarten war durch weiteres Ozoniſieren, ſo intereſſierte es mich zu erfahren, wie die Zuſam-

menſetzung des nicht feſt gewordenen Anteils vom Ozoniſationsprodukt ſein würde. Eine Verbrennung zeigte, daß die Werte ziemlich genau zwiſchen den oben angegebenen für ganz und halb ozoniſiertes Ionon lagen. Eine Beſtimmung des Verhältniſſes von feſtem zu flüſſigen Ozonid konnte nicht durchgeführt werden, da der feſte Anteil wegen ſeiner klebrigen Konſiſtenz nicht quantitativ iſoliert werden konnte.

Wenn ich jetzt die Bromtitration vom Ionon — einmal mit, einmal ohne gleichzeitige Ozoniſierung — vergleiche, ſo muß ich feſtſtellen, daß zwiſchen dem Verhalten der Doppelbindungen gegen Brom und dem gegen Ozon doch irgend ein Unterſchied beſtehen muß. Denn die Kurve zeigt ja, daß kein Brom am Ende mehr verbraucht wird, die Analyſe bewies aber, daß trotzdem nur ein Teil vollozoniſiert war. Zumindeſt iſt alſo die Additionsfähigkeit für Brom größer als für Ozon.

IV. Ozoniſationsbedingungen.

Dieſe Divergenz im Verhalten gegen Brom und Ozon ſtörte ſämtliche Ozoniſationen, die ich nun beſchreiben möchte. Da ich ja verſuchen wollte, die von *Pummerer* und *Rebmann* gefundenen Spaltprodukte zu reproduzieren, ſo mußte ich naturgemäß von den dort innegehaltenen Bedingungen ausgehen. Sämtliche Ozoniſationen wurden alſo in reinem Tetrachlorkohlenſtoff von Merck im Verhältnis Ionon: Löſungsmittel = 1 : 5 durchgeführt. Ozoniſiert wurde bei 0° bis auf eine Brombeſtändigkeit von zuerſt 2 ſpäter 3 Minuten. Die durchſchnittliche Strömungsgeſchwindigkeit des Sauerſtoffs wurde auf 7—8 ltr. pro Stunde gehalten. Die Ozonkonzentration wurde bei jedem neuen Anſatz verſchieden geſtaltet, ſie ſchwankt zwiſchen 5,2% bis zu 1%. Das Löſungsmittel entfernte ich dann durch Abdeſtillieren im Vacuum und Hochvacuum bei 0°. Die durchſchnittliche Ausbeute an ozoniſiertem Öl betrug 80,5% der Theorie bezogen auf die zu erwartende Ausbeute an voll ozoniſiertem Ionon. Analyſen, die jedesmal ſofort nach Beendigung der Ozoniſation und Entfernung des Löſungsmit-

tels ausgeführt wurden, zeigten jedoch, daß nie völlig ozonisiertes Ionon vorlag, sondern höchstens Gemische. Die Werte lagen stets zwischen 57 und 58% C, also genau wie die Werte des flüssigen Anteils bei der Bromtitration des Ozonids. Auch trat nie ein Niederschlag von Iononozonid auf. Das erscheint auffällig, wenn man die Analysen anderer Ozonide vergleicht, die eher zuviel (Oxozonide!) als zu wenig Sauerstoff aufweisen. Daß ich diesen festen Bestandteil aus CCl_4 erhielt, aus $CHCl_3$ dagegen nicht, erscheint widersprechend, denn nach dem Abdampfen des $CHCl_3$ hätte das Ozonid ja auch in diesem Fall, wenn es hierin löslich gewesen sein sollte, erstarren müssen. Auch die beim Bromtitrationsversuch innegehaltene größere Verdünnung von 1:20 im Gegensatz zu 1:5 beim eigentlichen Ozonisieren kann diesen Widerspruch nicht erklären. Meines Erachtens liegt der Grund in der verschiedenen Dauer der Prüfung auf Brombeständigkeit. Diese betrug bei den Bromtitrationsversuchen 10 Minuten und bei den üblichen Ozonisationen höchstens 3 Minuten. Erst bei einer Beständigkeit von 10 Minuten scheint vorwiegend völlig ozonisiertes Ionon vorhanden zu sein, wenn auch dann immer noch nicht quantitativ, wie ich a.a.O. bereits erwähnte. Daß sich irgend ein Gleichgewicht einstellt, sei es zwischen Ionon und Iononozonid oder zwischen ganz und halb ozonisiertem Ionon, halte ich für unmöglich. Wahrscheinlicher glaube ich annehmen zu dürfen, daß das gebildete Teilozonid wieder Sauerstoff abspaltet und in ein Monozonid übergeht. Diese Hypothese kann durch Erfahrungen gestützt werden, welche ich bei meinem letzten Ozonisationsversuch sammelte. Wenn man nämlich ein auf Brombeständigkeit genau geprüftes Ozonid mehrere Stunden unter Eiskühlung und Ausschluß von Licht, Luft und Feuchtigkeit stehen läßt, so verbraucht es (in diesem Falle nach 6 Stunden) wieder leicht und deutlich Brom. Wieder auf Brombeständigkeit gebracht und nochmals 6 Stunden stehen gelassen, wiederholt sich der Vorgang abermals. Diese Beobachtungen stehen im Einklang mit der Tatsache, daß der Bromverbrauch mit fortschreitender Ozonisationsdauer nach

einer gewiſſen Zeit wieder größer wird. Daß andererſeits unverbrauchtes Ozon aus der Apparatur austritt, beweiſt die Jodausſcheidung, die nach 1/3—1/2 der geſamten zur Ozoniſation nötigen Zeit jedesmal auftrat. Auch aus der Kurve iſt der Moment der Jodausſcheidung leicht zu erſehen, denn von da ab fällt der Bromverbrauch langſamer. Und dieſer Punkt deckt ſich ungefähr mit der halben Zeit ſowie mit einer beinahe zur Hälfte beendigten Ozoniſation. Den Einwand, daß die zweite Doppelbindung eventuell doch langſamer Ozon aufnimmt und aus dieſem Grunde überſchüſſiges Ozon aus der Apparatur entweicht, möchte ich dadurch widerlegen, daß dieſe Theorie nie den erneuten Bromverbrauch nach beendigter Ozoniſation und einigem Stehen erklären kann. Außerdem ſteht dieſem Einwurf die Tatſache des vergrößerten Bromverbrauchs während der Ozoniſation und zwar in derem letzten Stadium gegenüber. Denn wenn der Brombedarf auf einmal wieder ſteigt, ſo iſt dies ein Beweis dafür, daß etwas bereits ozoniſiert Geweſenes wieder die Doppelbindung zurückgebildet hat. Aus der Kurve dagegen braucht dieſe Tatſache nicht unbedingt hervorzugehen, da in dem kurzem Zeitraum von 6 Stunden noch keine Zerſetzung des Ozonids einzutreten braucht, wohl aber iſt dies weit eher möglich bei den zwiſchen 40—80 Stunden liegenden Ozoniſationsdauern. Übrigens liegen auch Kurven vor, die dieſen erhöhten Bromverbrauch zum Ausdruck bringen. Nur glaube ich, daß in dieſem Falle eine ſtarke Subſtitution das wahre Bild beeinträchtigt.

Zuſammenfaſſend möchte ich alſo behaupten, daß nur eine Brombeſtändigkeit von längerer Dauer (ca. 10 Minuten) ſowie eine möglichſt raſche Aufarbeitung des Ozonids oder aber möglichſt kurze Ozoniſationen (5—6 Stunden) eine einigermaßen gute Ausbeute an Vollozonid erwarten laſſen. Außerdem hat die Erfahrung gezeigt, daß eine Verdünnung des Ionons im Löſungsmittel im Verhältnis 1:20 beſſere Reſultate zeigte als die bisher übliche 1:5. Die Frage, ob Chloroform oder Tetrachlorkohlenſtoff zum Löſen geeigneter iſt, würde ich zugunſten von Tetrachlorkohlenſtoff ent-

ſcheiden, wenn nicht hier die Gefahr beſtände, daß der auftretende ſchleimige Niederſchlag die Einleitungsröhren verſtopft. Der Entſcheid hier dürfte alſo nur von praktiſchen Gründen beeinflußt werden. Die Dauer der Ozoniſation theoretiſch zu berechnen, halte ich aus den geſchilderten Gründen für unmöglich, genau ſo wie die Erzielung einer quantitativen Ausbeute. Dagegen erſcheint mir die Möglichkeit einer Überozoniſation, die man bisher bei langdauernden Ozoniſationen ſtets befürchtete, beim Ionon nicht in Frage zu kommen, da ja das Ozonid von allein wieder geſpalten wird.

Eine andere ſehr wichtige Frage bei der Ozoniſation iſt die der Ozonkonzentration. *Pummerer* und *Rebmann* geben in ihren Arbeiten an, mit einer Konzentration von 1,5 % Ozon gearbeitet zu haben. Infolgedeſſen bemühte ich mich auch dieſe Konzentration innezuhalten. Da es ſich ja ganz beſonders darum handelte, den Geronaldehyd zu erhalten, ſo wurde ich in der Anſicht, zu dieſem Zweck mit niedrigprozentigem Ozon arbeiten zu müſſen, noch durch eine Arbeit beſtärkt, die ebenfalls, um einen Aldehyd zu erhalten, von 10—12 % Ozon herunter ging bis zu 1 % [1]). Die Konzentrationsmeſſungen führte ich zuerſt nach einem Verfahren durch, bei dem Ozon durch glühenden Metalldraht zerſetzt wird, der gebildete Sauerſtoff in ein mit Paraffin gefülltes Meßrohr geleitet und das Volumen dann umgerechnet wird. Durch Zufall ſtellte ich bei einer Kontrolle Ungenauigkeiten dieſes Verfahrens feſt und außerdem die Tatſache, daß ich ſtatt mit 1,5 % ſtets mit 3,1 % Ozon gearbeitet hatte. Fortan berechnete ich die Konzentration durch Titration mit Thioſulfat und ſetzte auch Ozoniſationen mit 1,5 % und ſogar 1 % Ozon an. Die erhaltenen Ausbeuten an ozoniſiertem Öl bewieſen nun, daß das beſte Ergebnis mit ca. 3 % Ozon erhalten wird. Die einzige Ozoniſation, bei der ich Geronaldehyd erhielt, war mit 3,6 % Ozon durchgeführt worden. Verſuche, durch weitere Steigerung des Ozongehaltes bis auf 5—6 % die Ergiebigkeit in Bezug auf Ozonid zu erhöhen, verliefen gegenteilig. Folgende

1) B. 48, I, 32 (1915).

kleine Tabelle veranschaulicht die erhaltenen Ergebnisse am besten:

1 %	Ozon gibt	80 %	Ozonid	
1,6 %	„ „	80 %	„	
3,1 %	„ „	93,25 %	„	im Durchschnitt
3,6 %	„ „	81 %	„	
5,2 %	„ „	75 %	„	

In dieser Aufstellung wurden diejenigen Ozonisationen, deren Ergebnisse durch irgendwelche technischen Störungen (Motor etc.) beeinträchtigt werden konnten, nicht aufgeführt. Andererseits wurde zu Beginn dieser Arbeit mancher kleine Ozonisationsversuch angesetzt, der im experimentellen Teil nicht erwähnt wird, die obigen Daten aber bestätigen konnte.

Über die Ozonisationsdauer sprach ich bereits an anderer Stelle. Was die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffes anbelangt, so hängt dieser ja eng mit der Konzentration zusammen. Ich arbeitete meist mit 7—8 ltr. pro Stunde. Maßgeblich wird in diesem Fall die erstrebte Konzentration sein. Je niedriger diese sein soll, umso schneller der Sauerstoffstrom. Die letzte Regelung wird natürlich immer durch die vorgelegte NaOH getroffen.

V. Spaltungsmethoden.

Bei der Wichtigkeit, die ich vorhin einer raschen Aufarbeitung des Ozonids zuschrieb, fällt auf die Wahl der Spaltungsmethode sehr großes Gewicht. Als besonders gut geeignet hat sich die alte Methode der Zersetzung durch Wasser auf dem Wasserbad erwiesen. Sie hat den großen Vorzug im Laufe von 2 Stunden beendet zu sein und dann kann ohne weitere Behandlungen das Produkt direkt der Wasserdampfdestillation unterworfen werden. Irgendwelche größere Verlustquellen sind bei diesem Verfahren also ausgeschaltet. Ganz anders bei einer zweiten Spaltungsmethode, die auf einer Reduktion des Ozonids zu Aldehyd mittels Zinkstaub und Eisessig in ätherischer Lösung beruht [1]). Diese Art der Zersetzung ähnelt älteren, wo mit schwachen Reduktionsmitteln, wie z. B. Aluminiumamalgam in äthe-

1) B. 56, II, 2092 (1923).

rischer Lösung, Aldehyde und auch Alkohole erhalten wurden. Aus dem experimentellen Teil wird später hervorgehen, daß die auf diese Weise erzielten Ausbeuten ca. 17 % schlechter waren, als die durch Spaltung mit der 7—8 fachen Menge Wasser. Da ich im ganzen nur 2 Ozonisationen nach der Zinkstaub-Eisessig-Methode ansetzte, wobei ich einmal Aldehyd erhielt, möchte ich ein endgültiges Urteil über diese Reduktionsart für den vorliegenden Fall nicht abgeben. Dagegen erscheint mir als Hauptquelle der schlechteren Ausbeute der lange Prozeß. Zunächst besteht die Gefahr einer Adsorption sowohl am Zinkstaub, als auch am Calciumcarbonat, ferner braucht man größere Mengen Äther, der unserer Erfahrung nach peroxydfrei sein muß, und schließlich geht durch das Reagieren-lassen mit Zinkstaub, das Schütteln mit $CaCO_3$ und das oftmalige Ausäthern wesentlich mehr Zeit verloren bis zum Beginn der Wasserdampfdestillation als bei den anderen Verfahren. Ganz abgesehen von den Verlustmöglichkeiten besteht bei einer langen Aufbereitungsdauer natürlich die große Gefahr einer ungewollten Zersetzung.

Die Dauer der Wasserdampfdestillation schwankt je nach der angesetzten Ionenmenge zwischen 2—16 Stunden. Hierzu muß ich aber sagen, daß völlige Geruchsfreiheit des Destillats selbst bei fast 2 tägiger Destillation nicht erzielt wurde. Die ersten 4 Stunden bringen aber den Hauptteil an Destillat. Und zwar gehen während der ersten 2 Stunden die Fraktionen 30—70 %, in den folgenden 2 Stunden die Anteile bis zu 110/3 über, während die nun folgenden schwer flüchtigen Bestandteile schon dunkel gefärbt sind, bei der Fraktionierung leicht verharzen und gänzlich anderen Geruch als die vorhergehenden Partien aufweisen (Kümmelgeruch!). Nach 4 Stunden ist in den meisten Fällen die Destillation folglich als beendet anzusehen. Die dann noch übergehenden Öle sind qualitativ und quantitativ nicht von Bedeutung. Aus diesem Grunde dehnte ich meine Wasserdampfdestillation später auch nicht mehr unnötig lange aus.

Zusammenfassend möchte ich am Schluß der Besprechung über die Ozonisationsbedingungen noch sagen, daß ich im

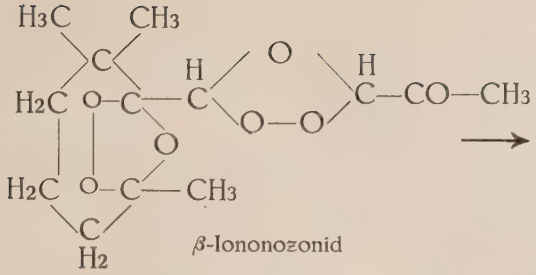
allgemeinen die von *Pummerer* und *Rebmann* aufgeſtellten Vorſchriften beſtätigen konnte. Lediglich eine höhere Ozonkonzentration, ſowie längere Prüfung auf Brombeſtändigkeit habe ich zweckmäßiger gefunden. Auch die Wahl eines anderen Löſungsmittels wäre eventuell zu empfehlen. (Falls feſtes Ozonid ausfällt).

Obwohl ich alſo auf Grund meiner Verſuche die von *Pummerer* und *Rebmann* innegehaltenen Bedingungen — nur wenig abgeändert — übernehmen konnte, nahmen die Ozoniſationen auch bei mir wieder einen ganz anderen Verlauf, ebenſo wie die letzte von Rebmann. Nur einmal, bei der dritten Ozoniſation, erhielt ich Analyſenwerte, die ungefähr auf Geronaldehyd ſtimmen würden. Das Trimethylcyclohexanon trat bei meinen Iononozoniſationen dagegen überhaupt nicht auf und bei den ſauren Spaltſtücken iſolierte ich die β-Cyclo-Geraniumſäure. Methylglyoxal, welches als Spaltſtück zu erwarten iſt, konnte ich nicht iſolieren, auch nicht bei Aufarbeitung mit ſchwefliger Säure. Dagegen dürfte als weiteres Spaltſtück β-Cyclo-Citral ſicher ſtehen, das ich auf Grund ſeines Semicarbazons und des beſonders bei der Waſſerdampfdeſtillation auftretenden Carvongeruches, für nachgewieſen halte. Die Anweſenheit dieſes Aldehyds iſt ja auch weiter nicht verwunderlich. Denn die entſprechende Säure, die β-Cyclo-Geraniumſäure, ſetzt ſeine Zwiſchenbildung direkt voraus.

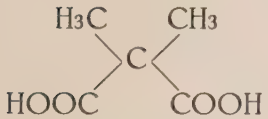
VI. Spaltprodukte.

Im übrigen nahmen meine Ozoniſationen, obwohl teilweiſe mit gänzlich veränderten Bedingungen gearbeitet wurde, ſtets denſelben Verlauf. Die bei der einzigen α-Ionon-Ozoniſation zu erwartende α-Cyclo-Geraniumſäure konnte ich leider nicht iſolieren, da in dieſem Falle nur in Spuren ſauere Beſtandteile auftraten. Gewöhnlich war das Verhältnis der neutralen Rohöle zu den in Bicarbonat löslichen wie 2,5 : 1.

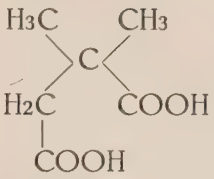
Bisher wurden an ſaueren Spaltſtücken vom β-Iononozonid reſp. Carotinozonid folgende iſoliert:



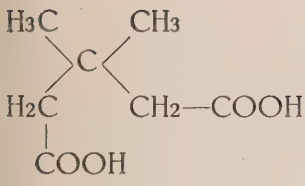
β-Iononozonid



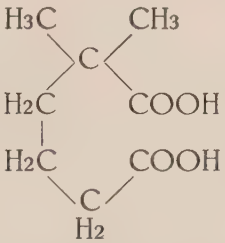
Dimethylmalonſäure



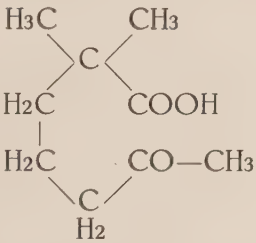
Dimethylbernſteinſäure



Dimethylglutarſäure

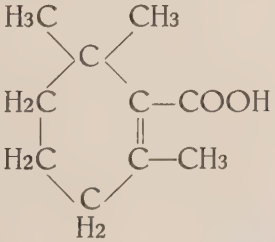


Dimethyladipinſäure



Geronſäure

VI. 1. Aus allen dieſen Spaltſtücken geht hervor, daß der Kern ozoniſiert war und aufgeſpalten wurde, während die ebenfalls ozoniſierte Seitenkette abgeſprengt wurde. Bei den zu ſchildernden Ozoniſationen trat dagegen als neues Spaltprodukt



die β-cyclo Geraniumſäure auf. Der Ring iſt hier nicht angegriffen worden, während die Seitenkette wie gewöhnlich abgeſprengt wurde. Da die Ozoniſation aber voll-

ſtändig war, was das gleichzeitige Auftreten von Geronaldehyd beweiſt, ſo müßte hier eine Abſpaltung reſp. Zerſetzung an der Doppelbindung im Kern ſtattgefunden haben. Nicht einzuſehen iſt allerdings, warum dies beim Geronaldehyd nicht der Fall geweſen iſt. Dieſelben Zweifel müßten auch auftauchen, wenn man ſagen würde, daß die Kerndoppelbindung eben weniger reaktionsfähig ſei. Im Übrigen glaube ich dieſe Annahme durch meine Bromtitration widerlegen zu können, was nur dann hinfällig würde, wenn ſich Ozon ganz anders als Brom bei der Anlagerung verhielte. Beim Limonen wird von Benzoperſäure ſogar zuerſt die Kerndoppelbindung erfaßt.

Die dem Geronaldehyd entſprechende Geronſäure, die im Waſſerdampf nicht flüchtigen Teil auftritt, iſolierte ich nicht, da ich nur die uns intereſſierenden flüchtigen Beſtandteile unterſuchte, worin früher keine Säuren gefunden wurden. Das Waſſerdampfdeſtillat des geſpaltenen Ozonids wurde ausgeäthert, dann der Äther mit Bicarbonatlöſung geſchüttelt, getrennt, angeſäuert und wieder ausgeäthert. Nach dem Abdeſtillieren des Äthers erſtarrte der Rückſtand, ſchön fächerartig weiß. Bei der Deſtillation ging die Säure zwiſchen 98—104 0/1—2 über. Umkriſtalliſiert wurde ſie aus verdünnter Eſſigſäure, der einige Tropfen Eiseſſig zugeſetzt wurden, F.P. 94 0 1). Löſlich iſt ſie in allen organiſchen Löſungsmitteln.

5.045; 4,629 mgr. Sbſt.: 13.725; 12,133 mgr. CO_2
4.989; 3.967 mgr. H_2O

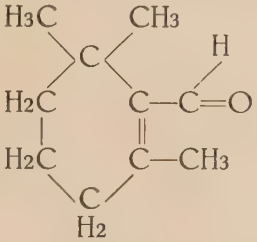
$C_{10}H_{16}O_2$ (β—Cyclo Geraniumſäure) Ber: C 71.37 H 9.58
Gef: C 71.30 H 9.48
71.37 H 9.59

Wie aus Analyſe und Schmelzpunkt hervorgeht, die beide mit den theoretiſchen Werten völlig übereinſtimmen wie ferner auch ihr Verhalten gegen Brom zeigte, das ebenfalls den Literaturangaben 1) entſpricht, dürfte eigentlich an der Identität der Säure kein Zweifel beſtehen. Allerdings ergab die Molekulargewichtsbeſtimmung 202 ſtatt des be

1) B. 33. III. 3719 (1900)

rechneten Wertes von 168 (Mikroſiedemethode). Eine Oxydation der β-Cyclo-Geraniumſäure zur entſprechenden Oxyſäure $C_{10}H_{16}O_3$ oder Ketoſäure[1]) $C_9H_{12}O_3$ wurde nicht verſucht. Eine Identifizierung durch Miſchſchmelzpunkt konnte ebenfalls nicht durchgeführt werden, da es nicht möglich war Vergleichsmaterial zu beſchaffen.

VI. 2. Der der β-Cyclo Geraniumſäure entſprechende Aldehyd,



das β-Cyclo Citral, konnte, wie ſchon an anderer Stelle geſagt, nicht rein iſoliert werden. Auf ſeine Anweſenheit deutete zuerſt der bei der Deſtillation auftretende zwar ſchwache, aber auffallende Carvongeruch hin. Als Siedepunkt werden angegeben in der Literatur 88—91 0/10, 95—100 0/15, 98.5—103.5 0/17.5. Verbrennungen, die ich mit einer Fraktion 98—103 0/17, die zweimal deſtilliert worden war, vornahm, ergaben folgende Werte:

5.432 mgr. Sbſt. 14.909 mgr. CO_2 4.936 mgr H_2O

$C_{10}H_{16}O$ (β-Cyclo Citral)

Ber.: C 78.87 H 10.60
Gef.: C 74.86 H 10.17

Dieſe ſehr ſchlecht paſſende Werte, die ich während der meiſten Ozoniſationen erhielt, finden ihre Erklärung darin, daß ſie wohl eine Miſchung darſtellen von Cyclo-Citral und Geronaldehyd, deſſen Analyſe lautete:

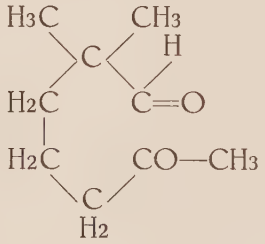
Ber.: C 69.17 H 10.33

Dieſe Gemiſche konnte ich ſelbſt durch mehrmaliges Fraktionieren in Dreikugelkölbchen bei Hochvacuum nicht trennen. Erſchwert wurden dieſe Trennungsverſuche noch durch ſehr geringe Subſtanzmengen. Lediglich durch die Semicarbazone gelang eine Scheidung.

1) B. 33. III. 3719 (1900).

Ein Geronaldehyd-β-Cyclo-Citral Gemiſch ſchied nach längerem Stehen Kriſtalle ab, die den Schmelzpunkt 166° aufwieſen. Dies müßte demnach reines β-Cyclo-Citral ſein, deſſen Semicarbazon F. P. nach Literaturangaben zwiſchen 165—167° liegen ſoll. Daß der Geronaldehyd kein Semicarbazon gibt, war ſchon durch die Arbeiten von *Pummerer* und *Rebmann* bekannt und wurde ſo abermals beſtätigt. Eine Analyſe des Cyclocitralſemicarbazons konnte der äußerſt geringen Ausbeute wegen nicht angefertigt werden. Sämtliche Analyſen, welche ich auch mit niedriger ſiedenden Fraktionen, die durch Hochvacuum Deſtillation erhalten waren, anfertigte, ergaben ſtets C Werte zwiſchen 74.5—75.5 und H Werte zwiſchen 9.5—10.2. Mehrmalige Deſtillationen änderten hieran nur inſofern etwas, als der C Wert innerhalb der oben angegebenen Grenzen fiel, während der H Wert genau ſo ſtieg.

VI. 3. Geronaldehyd wurde zum erſtenmal von *Pummerer* und *Rebmann* beſchrieben, die ihm folgende Formel zuweiſen:



Sie erhielten ihn aus einer Fraktion 48—50°/1 und belegen ihn durch folgende Analyſe:

4.740 mgr Sbſt. 12.035 mgr CO_2 3.555 mgr H_2O
$C_9H_{16}O_2$ (Geronaldehyd) Ber: C 69.17 H 10.33
Gef: C 69.27 H 10.17

Für das Molekulargewicht wurde berechnet 156.1
gefunden 151.3

Beſchrieben wird dieſe Fraktion als farbloſes Öl, von ſcharfem an Campher und Pfefferminz erinnernden Geruch. Die Reduktion von Fehling'ſcher Löſung ſei kräftig beim

Erwärmen auf dem Waſſerbad. Permanganat und beſonders Brom werden ſehr langſam entfärbt. Die Löslichkeit in Waſſer ſei gering, in allen übrigen Löſungsmitteln gut. Die Reaktion auf Fuchſin-ſchweflige Säure ſei ſchwach, erſt nach einer halben Stunde tritt leichte Rotfärbung auf. Irgendwelche kriſtalliſierte Derivate konnten nicht erhalten werden. Weder mit Biſulfit, worin ſich der Aldehyd übrigens überhaupt nicht löſt, noch mit Semicarbazid-Chlorhydrat oder Hydrazin-Hydrat. Lediglich Ferrocyanwaſſerſtoffſäure gibt farbloſe, mikrokriſtalline Nadeln. Dieſe Trägheit kann durch die Stellung der Aldehydgruppe, die an einem tertiären C Atom ſitzt, erklärt werden. Als Konſtitutionsbeweis wurde die Oxydation zur Geronſäure mit Eiseſſig und Hydroperoxyd durchgeführt.

Ich erhielt während meiner Ozoniſationen die Fraktion 48—50 °/1 reſp. bei höheren Drucken die entſprechenden Fraktionen ebenfalls häufig. Aber nur die Analyſenwerte der III. Ozoniſation kommen den von *Pummerer* und *Rebmann* gefundenen nahe.

4.872 mgr Sbſt.: 12.432 mgr CO_2 4.040 mgr H_2O
Mol. Gew. Beſt. (Kryoſk.) 0.0968 gr Sbſt. in 14.11 gr Benzol (K = 5100)

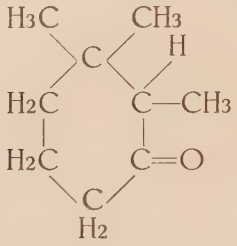
$\triangle T = 0.230$

$C_9 H_{16} O_2$ (Geronaldehyd) Ber: C 69.17 H 10.33
Mol. Gew. 156.1
Gef: C 69.59 H 9.28
Mol. Gew. 152

Der Waſſerſtoffwert iſt alſo bedeutend ſchlechter als frühere Analyſen, beſſer dagegen iſt das Molekulargewicht. Sämtliche übrigen Ozoniſationen lieferten die ſchon vom β-Cyclo Citral her bekannten Miſchungen, wozu noch ſolche kommen, die ſchon deutlich ſtatt des Cyclo Citrals mit Di- oder Trimethylcyclohexanon vermengt ſind. Mancherlei Verſuche nach verſchiedenen Verfahren das Semicarbazon oder irgend ein anderes kriſtalliſiertes Derivat zu iſolieren, mißlangen. Selbſt bei ſehr langem Stehen kriſtalliſierte aus den Löſungen nichts aus. Im übrigen konnte ich mit der Ausbeute von Ozoniſation III die Angaben von *Pummerer*

und *Rebmann* nacharbeiten und teilweiſe beſtätigen.

VI. 4. Ein Trimethylcyclohexanon vielleicht folgender Kon-



ſtitution wurde in Miſchung mit Geronaldehyd erſtmalig von *Pummerer* u. *Rebmann* beſchrieben [1]). Es wurde erhalten aus einer Fraktion, die bei 48 0/1 unmittelbar vor dem Geronaldehyd übergeht. Äußerlich ſowie im Geruch unterſcheidet ſich dieſe Fraktion in nichts von der Aldehyd enthaltenden. Die Analyſe ergab aber höhere Kohlenſtoffwerte als für Geronaldehyd berechnet und unter Zugrundlegung eines Trimethylcyclohexanons wiederum zu niedrig liegende. Die Verſuche, die angeſtellt wurden durch fraktionierte Deſtillation bei höherem Druck (der großen Flüchtigkeit wegen) die beiden Komponenten zu trennen, hatten folgendes Ergebnis: Es wurden ſchließlich zwei Fraktionen erhalten, Fraktion a) K.P. 64 0/10 C = 74.57 H 10.79 M.G. 136.4. Die gefundenen Analyſenwerte lagen alſo immer noch zu niedrig, da ſich für ein Trimethylcyclohexanon die Analyſe folgendermaßen geſtalten müßte:

$C_9H_{16}O$ (Trimethylcyclohexanon)

Ber: C 77.07 H 11.51 M.G. 140.1

Durch Deſtillieren waren dieſe Gemiſche alſo wiederum nicht zu trennen. Dafür gelang Pummerer und Rebmann aber die Darſtellung eines Semicarbazons, das ſcharf und konſtant bei 206 0 ſchmilzt und folgende Zahlen lieferte:

5.233 mgr Subſt: 11.708 mgr CO_2, 4.687 mgr H_2O

$C_{10}H_{19}ON_3$ Ber: C 60.87 H 9.71 N 21.30

Gef: C 61.02 H 10.02 N 21.39

Die Fraktion a enthält alſo Trimethylcyclohexanon, das noch mit etwas Geronaldehyd verunreinigt iſt. Im Ge-

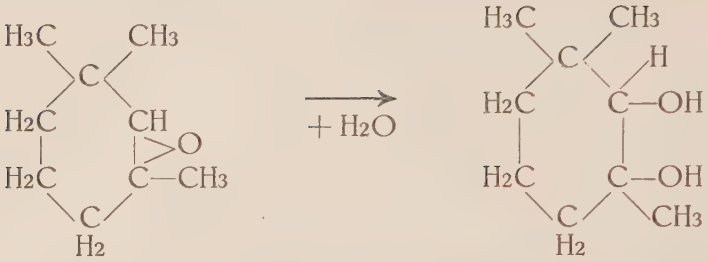
1) B. III. Mitteil. 64, II, 492 (1931); IV. Mitteil. B. 66, 798 (1933).

ruch gleichen ſich beide Subſtanzen völlig, was durch Spaltung des Semicarbazons bewieſen wurde.

Die Fraktion b K. P. 82 %10 enthält reinen Geronaldehyd, was durch Analyſen beſtätigt wurde.

Die Hauptſchwierigkeit bei der Herſtellung des Ketons liegt alſo in der Trennung von Keton und Aldehyd. Durch Deſtillation war ſie früher nicht zu beſeitigen geweſen und mir gelang es ebenfalls nicht. Selbſt dreimaliges unmittelbar aufeinander folgendes Fraktionieren veränderte zwar den C Wert um 0,5 %, den Waſſerſtoffwert dagegen gar nicht, was um ſo verwunderlicher iſt, als Geronaldehyd und Trimethylcyclohexanon in Bezug auf Waſſerſtoff um 1,2 % auseinanderliegen, eine Verringerung der einen Komponente alſo unbedingt eine Änderung des H Wertes nach ſich ziehen müßte. So erhielt ich eine Analyſe C 77.28 H 9.48, deren Kohlenſtoff innerhalb der Fehlergrenze liegt, deren Waſſerſtoff dagegen 2 % zu niedrig iſt. Obwohl in dieſem Fall eine Subſtanz vorlag, die auf Grund ihres C Wertes unbedingt ſtark ketonhaltig ſein mußte, erhielt ich kein Semicarbazon.

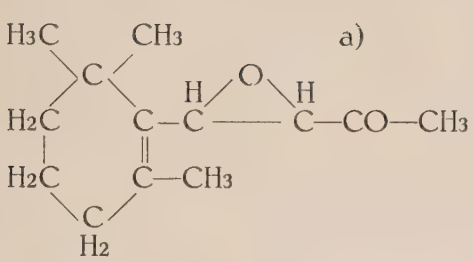
Nunmehr verſuchte ich einen anderen Weg, um zwar das Keton zu bekommen aber keinen Geronaldehyd. Wie die Strukturformel des Trimethylcyclohexanons zeigt, iſt in dieſer der Kern nicht aufgeſpalten. Lediglich die Doppelbindung iſt in eine einfache umgewandelt worden. Es beſtehen nun grundſätzlich zwei Möglichkeiten. Entweder iſt auch dieſe Doppelbindung völlig ozoniſiert geweſen, dann intermediär ein Glykol gebildet worden, ſchließlich durch Pinakolinumlagerung das Keton entſtanden. Dies iſt die Anſicht, die *Pummerer* und *Rebmann* vertraten. Die zweite Möglichkeit, die zwar letzten Endes ebenfalls auf dieſelbe Umlagerung hinausläuft, geht von einem nicht völlig ozoniſierten Produkt aus. Wie das Beiſpiel der erhaltenen β-Cyclo-Geraniumſäure zeigt, ſcheint die Kerndoppelbindung zumindeſt nicht zu gleicher Zeit wie die der Seitenkette zu reagieren. Es könnte alſo ſehr wohl als Zwiſchenprodukt ein Oxyd gebildet worden ſein, das durch Hydrolyſe in das oben erwähnte Glykol verwandelt würde.



Um dieſe unvollſtändige Ozoniſation zu begünſtigen, führte ich meine IV. Ozoniſation derart durch, daß ich nach der halben ungefähr errechneten Geſamtozoniſationszeit die Hälfte der angeſetzten Iononmenge herausnahm und dieſe getrennt behandelte. Geſpalten wurde ſie durch Erhitzen mit Waſſer auf dem Waſſerbad. Im weſentlichen erhielt ich aber auch bei dieſer Ozoniſation Miſchungen, deren Analyſen ſich nur wenig von den ganz ozoniſierten Produkten unterſchieden. Auch die Siedepunkte der einzelnen Fraktionen im halb- und vollozoniſierten Teil differierten kaum. Immerhin war das Ergebnis in vielfacher Hinſicht intereſſant.

VI, 5. Von den jetzt folgenden Spaltprodukten möchte ich gleich an dieſer Stelle bemerken, daß ſie für eine Veröffentlichung nicht gedacht ſind, da ſie noch zu wenig bewieſen und unterſucht wurden. Ich erwähne ſie lediglich, um an Hand dieſer z. T. hypothetiſchen Spaltkörper den Ozoniſationsverlauf vielleicht erklären zu können.

Im halbozoniſierten Teil erwartete ich das vorhin erwähnte Oxyd zu finden. Was vorgefunden wurde, ſtellte zwar ebenfalls ein Oxyd dar, aber von ganz anderer Konſtitution. Aus dem mit Waſſerdampf flüchtigen neutralen Teil erhielt ich unter anderem eine Fraktion 44—57 0/2, dieſe wurde ſofort nochmals fraktioniert und der Lauf 44—46/2 zur Analyſe gebracht. Außerdem wurde dieſer Anteil noch ein 3. Mal deſtilliert und abermals verbrannt. Das Ergebnis ließ auf eine Bruttoformel $C_{13}H_{20}O_2$ ſchließen, welche folgenden Körpern zukäme:



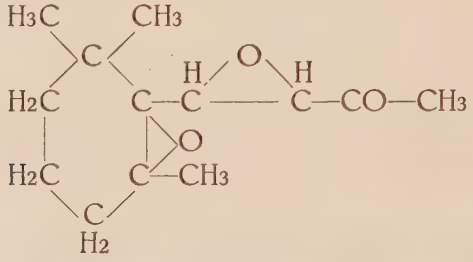
4.373, 4.127 mgr Sbſt: 11.944, 11.337 mgr CO_2
3.877, 3.699 mgr H_2O

C_{13} H_{20} O_2 Ber: C 74.94 H 9.68
Gef: C 74.49 74.92 H 9.92 10.02

Nach 3 maliger Deſtillation ſtimmte der C Wert alſo faſt theoretiſch, während der H Wert ſich verſchlechtert hatte und nunmehr knapp außerhalb der Fehlergrenze lag. Ähnliche Analyſen erhielt ich noch bei mehreren anderen Ozoniſationen, auch bei Vollozoniſationen; z. B. ergab die V. Ozoniſation bei der Verbrennung der Fraktion, die überging bei 80—90 0/6—7, folgendes Reſultat: C 75.21 H 9.48. Obwohl dies Produkt nicht durch mehrmaliges Deſtillieren gereinigt war, liegen doch beide Analyſenwerte — auch der Waſſerſtoffwert — innerhalb der Fehlergrenze. Beiden Fraktionen — ſowohl der halbozoniſierten als auch der vollozoniſierten aus Anſatz V — kommen die gleichen Eigenſchaften zu. Sie reduzierten Fehling'ſche Löſung ſchwach, die Reaktion auf fuchſinſchweflige Säure war noch ſchwächer und kriſtalline Derivate konnten nicht erhalten werden, da mit Dinitrophenylhydrazin, Phenylſemicarbazid und Dinitrobenzhydrazid nur ölige Produkte entſtanden.

Wenn ich nun annehme, daß wirklich ein Oxyd vorlag, ſo gründet ſich dieſe Meinung einmal auf die gut ſtimmenden Analyſen, zum zweiten auf die Tatſache, daß nach Weiterozoniſieren des halbierten Anſatzes das hypothetiſche Oxyd verſchwand und dafür β-Cyclo-Citral gebildet war. (Allerdings nur in Form eines Semicarbazons bewieſen). Auch die Entſtehung der β-Cyclo Geraniumſäure wäre ſo durch ein Zwiſchenprodukt, das die ſchwere Angreif-

barkeit der Kerndoppelbindung zeigt, erklärt. Der eigentliche Zweck dieser Versuche war aber gewesen, die Entstehung des Trimethylcyclohexanons zu erklären. Dies wäre wohl durch ein Oxyd der Formel b möglich gewesen, nicht aber durch eine Konstitution a, aus der sofort beim Weiterozonisieren die Seitenkette abgesprengt und Cyclo Citral gebildet würde. Nun besteht aber auch die Möglichkeit, daß nach der Bildung des einfachen Ozonids jetzt erst die Kerndoppelbindung angegriffen wird und ein zweifaches Oxyd folgender Struktur entsteht:



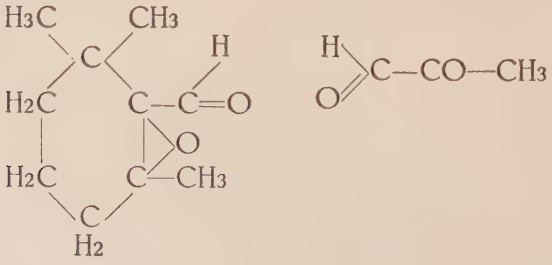
Das Vorhandensein dieses Oxyds wird möglich gemacht durch die Tatsache, daß die Analysenwerte, die ich für Geronaldehyd erhielt, sehr gut hierauf passen würden. Ferner waren die Aldehydreaktionen für Geronaldehyd bei mir auch größtenteils schwächer als bei *Pummerer* und *Rebmann*.

4.872 mg Sbst.: 12.432 mgr CO_2 4.040 mg H_2O

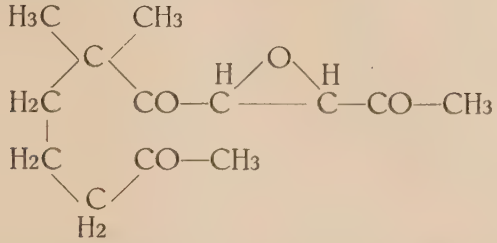
$C_{13}H_{20}O_3$ Ber: C 69.59 H 8.99

Gef: C 69.59 H 9.28

Lediglich das Molekulargewicht, das in diesem Fall mit 152 gut passend auf Geronaldehyd gefunden wurde, steht zu dem eines Dioxyds (224) in erheblicher Divergenz. (Vgl. dazu S. 34). Aus dem eben beschriebenen Dioxyd mit Seitenkette müßte nun, da als Endprodukt das Keton entstehen soll, zunächst einmal ein Aldehyd hervorgehen, in dem die Seitenkette als Methylglyoxal abgespalten würde:



oder, falls die Ozoniſation nun am Kern weitergeht, ein Triketon folgender Struktur:



Dies dreifache Keton würde das Auftreten von Cyclo-Citral allerdings unmöglich machen, wohl aber die Bildung von Geronaldehyd und Geronſäure erklären.

Als Analyſenwert verlangt ein Triketon eben geſchilderter Formel:

$C_{13}H_{20}O_4$ Ber: C 64.96 H 8.39 M.G. 240

Eine Fraktion von nur annähernd dieſer Zuſammenſetzung erhielt ich aber ebenſowenig wie Geronaldehyd. Dagegen fand ich in meiner letzten Ozoniſation vielleicht das vorletzte fehlende Zwiſchenſtück zur Cyclo Citral- reſp. Trimethylcyclohexanonbildung auf.

Für einen Aldehyd obiger Formulierung würde ſich die Analyſe wie folgt berechnen:

$C_{10}H_{16}O_2$ Ber: C 71.37 H 9.59

Gef: C 71.14 71.71 H 8.13 9.36

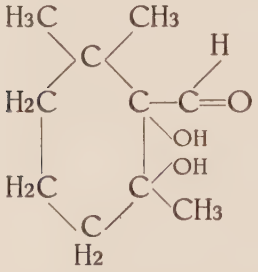
4.960, 5.509 mg Sbſt. 12.936, 14,485 mg CO_2,
3.605, 4.609 mg H_2O.

Die gefundenen Werte datieren aus einer Subſtanz, die beim Abdeſtillieren des Äthers an der Siedekapillare ausfror, iſoliert wurde, anſchließend zur Verbrennung gelangte und dann fraktioniert bei 43—48,5 0/3 überging. Nach zweimaliger Deſtillation gab ich die Subſtanz erneut zur Analyſe und erhielt die oben angeführten Werte. Die Reinigung durch Deſtillation hatte zwar den Waſſerſtoffwert erheblich verbeſſert, den Kohlenſtoffgehalt dagegen etwas verſchlechtert. Immerhin liegen die Werte noch an der Fehlergrenze. Permanganat wird in Waſſer, Pyridin

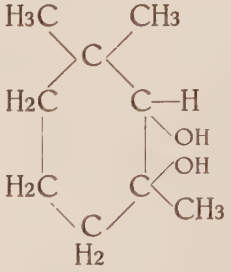
als auch in Aceton ſehr langſam reduziert. Brom wird von der Subſtanz nicht verbraucht und gegen Tetranitromethan verhält ſie ſich negativ. — Die β-Cyclo Geraniumſäure hat zwar dieſelbe Bruttoformel, doch iſt ſie feſt und außerdem wurde der Aldehyd im neutralen Teil aufgefunden.

Aus dem gebildeten Aldehyd $C_{10}H_{16}O_2$ müßte nun als letzte Vorſtufe zum Trimethylcyclohexanon ein Glykol gebildet werden, das eine der beiden folgenden Strukturen aufweiſen müßte:

a)



b)



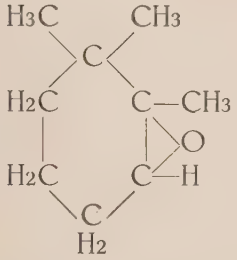
Die Analyſenwerte würden ſich für dieſe beiden Körper folgendermaßen zuſammenſetzen:

a) $C_{10}H_{18}O_3$ Ber: C 64.51 H 9.68 M. G. 186
b) $C_9H_{18}O_2$ Ber: C 68.35 H 11.39 M. G. 158

Leider gelang es nicht einen Körper obiger Zuſammenſetzung zu finden. Als nächſtes Produkt und gleichzeitiges Schlußglied der ganzen Ozoniſation trat in der voll ozoniſierten Fraktion 98—103 0/17 β-Cyclo Citral auf, erkannt durch ſein Semicarbazon mit dem F. P. 166 0. Wenn der Aldehyd $C_{10}H_{16}O_2$ in ein Glykol b übergegangen wäre, ſo hätte Ameiſenſäure bezw. CO_2 abgeſpalten werden müſſen. Verſuche dies nachzuweiſen verliefen negativ. Aber auch das Glykol a wird kaum gebildet worden ſein. Der Aldehyd ſpaltet vielleicht den Brückenſauerſtoff wieder ab oder läßt ihn wandern, ſodaß ſich die Doppelbindung zurückbildet und β-Cyclo-Citral oder β-Cyclo-Geraniumſäure entſtehen. Hierdurch könnte der erneute Bromverbrauch nach längerem Stehen erklärt werden. Das Auftreten von Ionondiozonid bei derſelben Ozoniſation beweiſt, daß völlig ozoniſiert war; trotzdem tritt β-Cyclo-Citral als Spalt-

produkt auf. Außerdem wurde bei dieſer Ozoniſation die zweitbeſte Ausbeute (über 90 %) an ozoniſiertem Ionon erhalten, was beweiſen dürfte, daß die gewählten Verſuchsbedingungen richtig waren.

Für das Vorliegen von Trimethylcyclohexanon reſp. ſeines Iſomeren



konnten keine Beweiſe erbracht werden. Zwar erhielt ich eine Fraktion 59—64 °/7, deren Molekulargewicht dreimal beſtimmt wurde zu 139, 141, 142, während obige Verbindung 140 verlangt, doch die Analyſenwerte, beſonders der des Kohlenſtoffs, ſind unbrauchbar.

$C_9H_{16}O$ (Trimethylcyclohexanon)

Ber:	C 77.07	H 11.51	M. G.	140.1
Gef:	C 74.42	H 11.10	M. G.	140
Gef:	C 77.28	H 9.48		

Die an II. Stelle angeführten Werte ſtammen aus einer höher ſiedenden Fraktion, deren Mol. Gew. nicht beſtimmt wurde.

Als letztes Spaltprodukt möchte ich noch eine Fraktion beſchreiben, die ſchon *Pummerer* und *Rebmann* durch ihren jononähnlichen Geruch aufgefallen war. Sie ſiedet bei 85—90 °/1 reſp. 116 °/1.5. Die Verbrennung dieſes Körpers wird als ſchwierig beſchrieben, da der C-Gehalt ſtändig abnahm, wohl durch Autoxydation. Als Analyſenreſultat geben *Pummerer* und *Rebmann* an:

C 70.55 69.43 68.40 H 9.46 8.96 9.03

Ionon liegt nicht mehr vor, da dies einen Kohlenſtoffgehalt von 81.2 % hat. Dagegen paſſen die zweiten Werte ausgezeichnet auf ein Triketon.

$C_{13}H_{20}O_3$ Ber: C 69.59 H 8.99
Gef: C 69.43 H 8.96

Auch die Werte die aus einer Fraktion 110°/3.5 erhalten wurden, ſtimmen hierauf noch gut,

C 69.75 H 9.29,

und weiſen außerdem große Ähnlichkeit auf mit den Reſultaten, die ich aus einer Fraktion 44—45°/3 erhielt

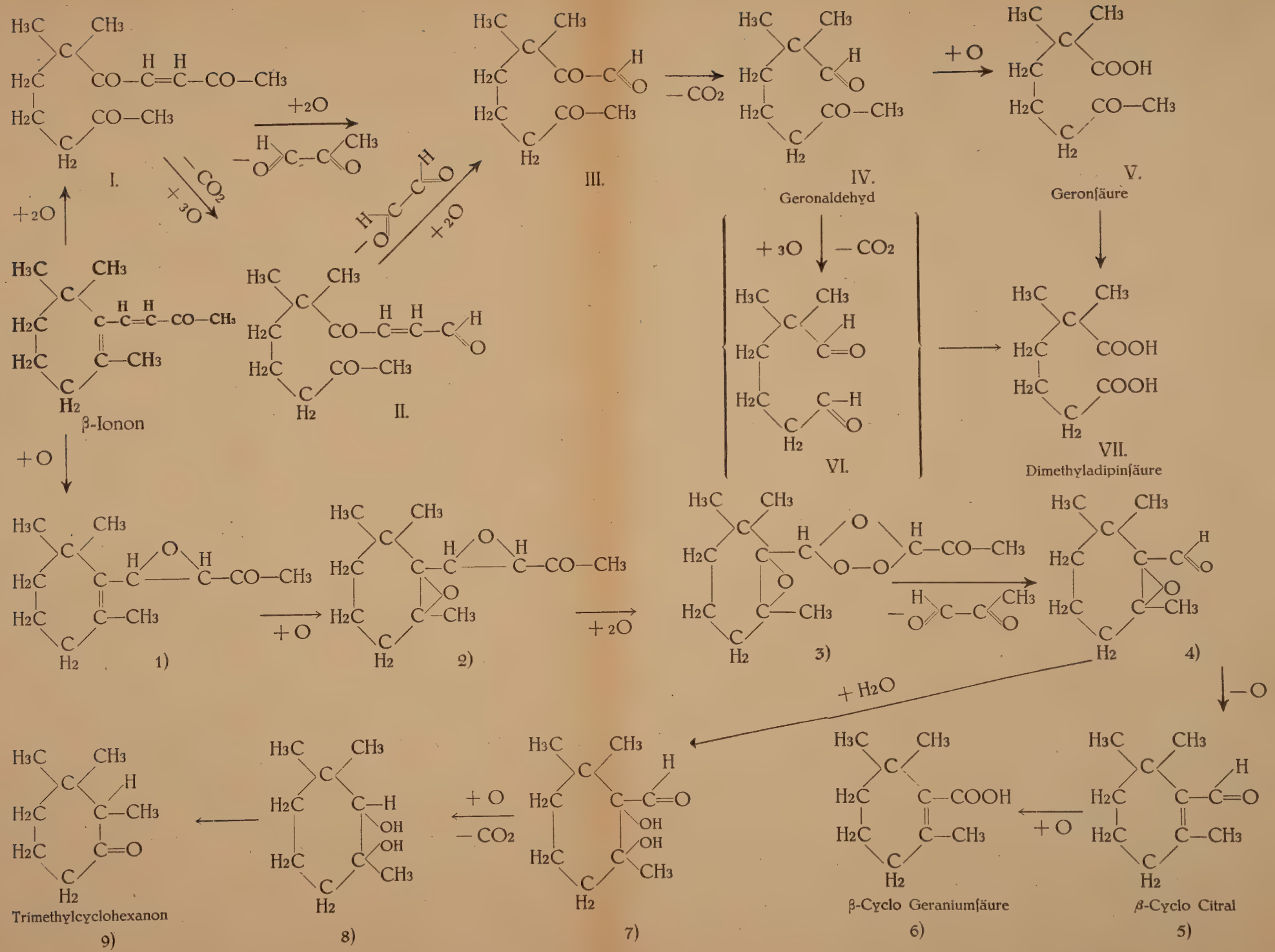
C 69.59 H 9.28.

Ich ſah hierin allerdings ein Dioxyd und kein Triketon des Ionons. Beide Verbindungen ſind iſomer und da keine näheren Unterſuchungen angeſtellt wurden, iſt ein Entſcheid noch nicht zu fällen. Wenn ich trotzdem annehme, daß das Triketon von *Pummerer* und *Rebmann* und meine iſomere Verbindung verſchieden ſind, ſo liegt dies daran, daß meine Subſtanz abſolut nicht jononähnlich, ſondern ausgeſprochen nach Pfefferminz und Campher roch, weshalb auch der Verdacht auf Geronaldehyd auftauchte.

Ebenfalls iſolierte ich aber eine jononähnlich riechende Fraktion 98°/2, die folgende Verbrennungsergebniſſe zeitigte:

C 67.62 H 8.30. Ein Dialdehyd $C_8H_{14}O_2$ würde
C 67.55 H 9.93 verlangen.

Zum Schluß ſei noch erwähnt, daß auch der mit Waſſerdampf nicht flüchtige Teil ſowie der Rückſtand der Deſtillation mit 2,4 Dinitrophenylhydrazinlöſung behandelt wurden. Auch mit Semicarbaziddchlorhydrat wurde verſucht kriſtalline Derivate zu erhalten. Die Aufarbeitung war deshalb von beſonderem Intereſſe, weil ich hoffte, im nicht flüchtigen Teil Methylglyoxal zu finden. Es wurden zahlreiche Hydrazone ausgeſchieden, die größtenteils dieſelben Beſtandteile enthalten mußten, da ſie alle zwiſchen 66—69° ſowie 81—85° ſchmolzen. Da ſie aber nicht kriſtallin erhalten werden konnten, wurde auf ihre Unterſuchung verzichtet. Methylglyoxal konnte weder als Hydrazon noch als Semicarbazon aufgefunden werden. Glyoxal dagegen iſt von *Pummerer* und *Rebmann* nachgewieſen worden.


I.
II.
III.
IV.
Geronaldehyd
V.
Geronſäure
VI.
VII.
Dimethyladipinſäure
β-Ionon
1)
2)
3)
4)
5)
β-Cyclo Citral
6)
β-Cyclo Geraniumſäure
7)
8)
9)
Trimethylcyclohexanon

Zuſammenfaſſung.

Auf Grund der geſammelten Erfahrungen ſowie der erhaltenen Spaltprodukte habe ich verſucht den Ozoniſationsverlauf, wie er ſich bei *Pummerer* und *Rebmann* und dann bei mir abſpielte, in einer Geſamtüberſicht zu rekonſtruieren.

Der Grund, warum einmal Geronaldehyd und Geronſäure, das andere Mal Cyclo-Citral und Cyclo-Geraniumſäure erhalten wurden, liegt natürlich im letzten Fall in einer unvollſtändigen Ozoniſierung. Es war nun der Widerſpruch zu klären, weshalb oft Brombeſtändigkeit erreicht wurde, die nach mehreren Stunden wieder verſchwand, andererſeits, daß eine Doppelbindung bevorzugt von Ozon angegriffen wurde, während gegen Brom beide Ionondoppelbindungen gleichzeitig reagieren.

Aus der Überſicht geht hervor, daß wahrſcheinlich beide Doppelbindungen zunächſt ein Brückenſauerſtoffatom anlagern und zwar unmittelbar hintereinander. Dann wird die Doppelbindung in der Seitenkette völlig ozoniſiert und jetzt kann entweder die unvollſtändig ozoniſierte Kerndoppelbindung wieder Sauerſtoff abſpalten und Cyclo-Citral bilden oder vollſtändig ozoniſiert werden zum Geronaldehyd. Bis zu Verbindung 3) glaube ich, daß beide Ozoniſationen gemeinſam verlaufen, denn *Rebmanns* Verbindung I (die er übrigens ſelbſt nicht für bewieſen hält) kann ebenſogut Verbindung 2) darſtellen. Der Unterſchied im Geruch könnte von Verunreinigungen herrühren. Die Formulierung mit Brückenſauerſtoff hat außerdem den Vorteil, daß ſie die Bildung eines Glykols und Trimethylcyclohexanons durch Waſſerſpaltung (wie *P.* u. *R.* meiſt geſpalten haben) zwanglos erklärt als Folge einer unvollſtändigen Ozoniſation. Daß gleichzeitig auch völlig ozoniſierte Produkte auftreten, beweiſt, daß die Ozoniſationsbedingungen an ſich richtig waren, die Dauer der Ozoniſation aber zu kurz. Dieſe iſt aber m. E. durch Brombeſtändigkeit überhaupt nicht zu prüfen, es ſei denn zumindeſt eine von langer Dauer. Eine Verbrennung des Ozonids gibt allein richtige

Auskunft ob voll ozonisiert ist oder nicht. Daß das z. T. ozonisierte Ionon (3) bereits während der Ozonisation sich zersetzt, beweist ferner das ausgeschiedene Jod sowie die Titrationskurve. Daß unter diesen Umständen die Ausbeute an völlig ozonisierten Produkten bei den letzten Versuchen von *Pummerer* und *Rebmann* und bei meinen eigenen sehr schlecht war resp. gänzlich ausfiel, ist nicht verwunderlich. Doch glaube ich mein Thema wenigstens z. T. erfüllt zu haben, indem ich die Fehler klargestellt habe und Vorschläge zur besseren Durchführung angab. Eine große Schwierigkeit liegt noch in der Trennung der Spaltprodukte, da sie nicht alle kristalline Derivate geben und durch Destillation kaum zu trennen sind. (Wenigstens bei kleinen Ausbeuten). Daß sie in Bezug auf Molekulargewicht und prozentuale Zusammensetzung sehr dicht beieinander liegen und oft Isomerien vorkommen, erschwert die Konstitutionsaufklärung ebenfalls. Ein großer Nachteil ist ferner, daß die entstandenen Produkte zu Kondensationen neigen, was ständig neue Wasserbildung bei der Destillation trotz tagelangen und wiederholten Trocknens beweist. Auch die stets zu hoch gefundenen Molekulargewichte dürften hierdurch entstanden sein. Vielleicht würde wegen der nahe zusammenliegenden Siedepunkte, Molekulargewichte, Analysen-Zahlen und Brechungsindices eine Verwendung der Absorptionskurven als Charakteristikum eher zum Ziele führen.

Praktischer Teil.

Herstellung von reinem β-Ionon.

I. Probeansatz.

9,3 gr Ionon
42 gr 20 % Na Acetat
5,7 gr Semicarbazid HCl

wurden zusammengegeben und hierzu allmählich 60 ccm Alkohol gebracht bis zur völlig klaren Lösung. (Bei zu langsamen Zugeben des Alkohols wird die Lösung überhaupt nicht klar, da das Semicarbazon dann bereits aus-

zukriſtalliſieren beginnt). Zu dieſer offenbar unterkühlten klaren Löſung wurden dann langſam 7 ccm Waſſer gegeben bis Trübung einſetzte. Über Nacht wurde bei Zimmertemperatur ſtehen gelaſſen. Es hatten ſich am nächſten Morgen keine nennenswerten Kriſtallmengen gebildet. Nach Zugabe von einigen Impfkriſtallen von β-Ionon-Semicarbazon trat innerhalb 1 Stunde bei Zimmertemperatur lebhafte Kriſtalliſation ein. Später wurde mit Eis gekühlt.

Ausbeute: 4,1 gr Rohſemicarbazon.

I. Probeumkriſtalliſation.

Anſatz 1. Auf 4,5 gr Semicarbazon wurden 10 ccm Eſſigeſter gegeben und gelöſt. Sodann wurde mit Benzin ausgefällt.
Ausbeute: 1,8 gr Semicarbazon einmal umkriſtalliſiert.

Anſatz 2. Auf 4,5 gr Semicarbazon wurden 10 ccm Alkohol gegeben und gelöſt. Ausgefällt wurde mit 2 ccm Waſſer.
Ausbeute: 3,0 gr Semicarbazon einmal umkriſtalliſiert.

Hauptanſatz.

Wurde in 2 Partien durchgeführt.

930 gr Ionon
840 gr Na Acetat
3,360 gr Waſſer } 4,2 kg 20 % Na Acetat
570 gr Semicarbazid H Cl
5,400 ccm Alkohol

958 gr Ionon
865 gr Na Acetat
3,460 gr Waſſer } 4,325 kg 20 % Na Acetat
587 gr Semicarbazid H Cl
5,360 ccm Alkohol

Nachgewaſchen wurde mit Petroläther.

Geſamtausbeute an Rohſemicarbazon: 1,915 kg.

Hauptumkriſtalliſation.

1,910 gr Rohſemicarbazon wurden gelöſt in 4,250 gr Alkohol. Ausgefällt wurde mit 85 ccm Waſſer, gewaſchen mit Petroläther.

Ausbeute an Reinſemicarbazon F.P. 146°: 1,517 kg.

I. Probewaſſerdampfdeſtillation.

53 gr Reinſemicarbazon
132,5 gr Oxalſäure kriſt.
66,5 gr Waſſer

Deſtillationsdauer ca. 6 Stunden.

Ausbeute an Rohjonon wurde nicht beſtimmt.

Hauptwaſſerdampfdeſtillation.

Wurde in 2 Partien durchgeführt.

2×758 gr Reinſemicarbazon
2×1,895 gr Oxalſäure kriſt.
2×947,5 gr Waſſer

Ausbeute an trockenem Rohjonon: ca. 830 g.

Bei der Vacuumdeſtillation erhielt ich:
(in mehreren Partien durchgeführt)

1. Vorlauf 128—131 °/16
2. Reinjonon 131—138 °/16
3. Nachlauf 139— /16
4. Rückſtand

Die Geſamtausbeute an reinem β-Ionon betrug: 720 gr.

Aufarbeitung der Rückſtände.

Aus den verſchiedenen Löſungen wurden die Semicarbazon-Rückſtände mit Chloroform ausgefällt, mit Petroläther angerieben und getrocknet. So wurden noch 655 gr Semicarbazon Rückſtände erhalten.

Bromtitration während der Ozoniſation von β-Ionon.

I. Verſuch.

Angeſetzt wurden zur Ozoniſation 4 gr β-Ionon in 80 gr Chloroform ($CO Cl_2$- und Alkoholfrei). Es wurde ozoniſiert bei einer Strömungsgeſchwindigkeit von 7—8 l O_2/Std. Alle halbe Stunde wurde eine beſtimmte Menge der Löſung herauspipettiert und titriert bis zu 10 Minuten Brombeſtändigkeit.

Uhrzeit	Ozon.-Dauer	verbr. ccm
4^{02}	— —	28
4^{32}	½ Std.	25,3
5^{03}	1 Std.	21,6

Uhrzeit	Ozon.-Dauer	verbr. ccm
5 32	1 1/2 Std.	14,8
6 04	2 Std.	12,2
6 40	2,35 Std.	10
7 10	3,08 Std.	12
7 40	3,38 Std.	4,8
8 10	4,08 Std.	2

Jodausſcheidung trat nach nicht ganz 55 Minuten ein. Bis zu dieſer Zeit waren ca. 6 l O_2 durchgegangen. Die Ozonidlöſung wies nach 1 Stunde Gelbfärbung auf. Die zu Anfang ſtarke Subſtitution — es trat merklich H Br auf — wurde nach 2—3 Stunden bedeutend ſchwächer. Auch das Nachdunkeln der titrierten Löſung hörte nach 3 Stunden auf. Der Bromverbrauch ging ſehr langſam. Am Schluß waren ca. 38 l O_2 durchgegangen.

II. Verſuch.

Angeſetzt wurden 4 gr Ionon in 80 gr $CHCl_3$.
Strömungsgeſchwindigkeit ca. 8 l.

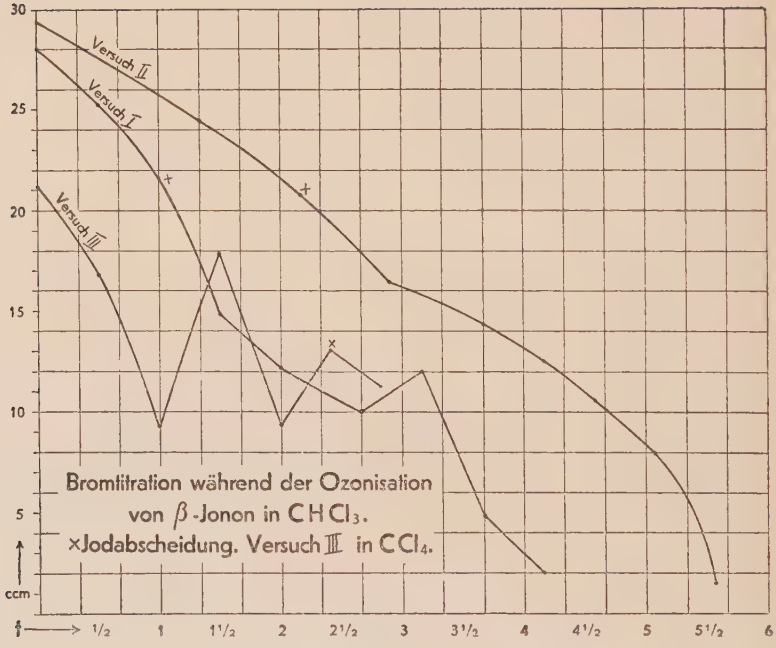
Uhrzeit	Ozon.-Dauer	verbr. ccm
11 45	— —	29,5
13 04	1.19	24,6
13 53	2.08 Jodabſcheidung	20,9
14 39	2,54	16,4
15 24	3,39	14,4
ca. 15 40	Motor verſagt	— —
17 15—17 30	ca. 4,10	12,7
18 04	4,34	10,6
18 34	5,04	8
19 06	5,36	1,25

Bei dieſem Verſuch trat keine wahrnehmbare Subſtitution und auch keine Nachdunklung auf.

Verſuch III.

Angeſetzt wurden 4 gr Ionon in 80 gr CCl_4

Uhrzeit	Ozon.-Dauer	verbr. ccm
3 36	— Std.	21.1
4 07	1/2 Std.	17.8


30
25
20
15
10
5
ccm
Versuch II
Versuch I
Versuch III
x
x
x
Bromtitration während der Ozonisation
von β-Jonon in CHCl3.
×Jodabscheidung. Versuch III in CCl4.
1/2
1
1 1/2
2
2 1/2
3
3 1/2
4
4 1/2
5
5 1/2
6

Uhrzeit	Ozon.-Dauer	verbr. ccm
4^{39}	1.03 Std.	9.2
5^{10}	1 1/2 Std.	17.9
5^{40}	2 Std.	9.4
6^{05}	2.25 Std. Punkt d. Jodabſcheidg.	13.1
6^{30}	2.50 Std.	11.2

Die Subſtitution und das Nachdunkeln waren während der erſten zwei Stunden recht ſtark, dann wurde es ſchwächer. Der Verſuch mußte nach gut 2 3/4 Stunden abgebrochen werden, da ein weißer flockiger Niederſchlag im Ozoniſationsgefäß auftrat, der die Ozoneinleitungsröhre verſtopfte. (Ionondiozonid!)

Ozonapparatur.

Da ich die innegehaltenen Bedingungen im theoretiſchen Teil ſchon geſchildert habe, kann ich mich hier darauf beſchränken, die Ozonapparatur kurz zu ſkizzieren, ehe ich die einzelnen Ozoniſationen ſelbſt beſpreche. Das verwendete 3 %ige Ozon wurde folgendermaßen bereitet: Gewöhnliches, aus zwei hintereinander geſchalteten Röhren erzeugtes Ozon wurde zunächſt durch 25 ccm 10 %ige Na OH, dann durch $H_2 SO_4$ conz. und zwei mit $P_2 O_5$ gefüllte Rohre geleitet. Hinter das Ozoniſationsgefäß wurde noch ein Chlorcalciumrohr gelegt.

Das 1,5 %ige Ozon wurde aus einer Röhre durch Vorlegen von 35 ccm 3 %ige Na OH und das 1 %ige durch 35 ccm Na OH 1 : 1 erzeugt.

Die Strömungsgeſchwindigkeit betrug bei 3 % und 1,5 % pro Stunde 7—8 l, bei 1 %igem Ozon dagegen 15—16 l.

Ozoniſationen.

Die Hauptdaten der einzelnen Ozoniſationen habe ich in einer Tabelle zuſammengeſtellt. Nicht berückſichtigt hierin wurden diejenigen Ozoniſationen, bei denen techniſche Störungen das Bild beeinträchtigen konnten, ſo z. B. die Ozoniſationen V und VI, deren Spaltprodukte durch ein Verſagen der Ölpumpe nicht völlig von CCl_4 befreit werden konnten. Auch Ozoniſation VII, bei der α-Ionon ver-

arbeitet wurde, führe ich nicht mit an, da ein Dinitrophenylhydrazon anzeigte, daß trotz 60 ſtündigen Ozoniſierens mit 1,5 % igem O_3, der größte Teil des 20 gr Anſatzes unverändertes Ionon darſtellte.

α-Ionon ſcheint ſich — wohl wegen ſeines einfach konjugierten Syſtems — gegen Ozon anders zu verhalten als β-Ionon, eine Tatſache, auf die *Pummerer* und *Rebmann* auch ſchon hingewieſen haben. Im übrigen möchte ich noch bemerken, daß in der Tabelle nur die neutralen Spaltkörper beſprochen werden, da der ſaure Beſtandteil (β-Cyclo Geraniumſäure) an anderer Stelle ſchon ausführlich erwähnt wurde und keine anderen ſauren Produkte erhalten wurden.

I. Ozoniſation.

Ozoniſations-bedingungen	gr	Ozonid CH	t Fraktionen	gr	C	H
			Erſte Deſtillation			
3,1 % O_3 41 Stunden 20 gr β-Ionon	28,3 = 95 %		1) 42–66°/1	0.45		
			2) 68–98°/1–2	0.70		
			Zweite Deſtillation			
			68°/1—2	0,25		
			98°/1—2	0,12	67,62	8,30

Bemerkungen:

1) Faſt farbloſes Öl, dünnflüſſig, im Geruch campherähnlich, Nachgeruch an Pfefferminz erinnernd. Hauptlauf zwiſchen 56—66/1. Nach 24 Stunden färbt ſich das Öl grünlich-gelb.

2) Goldgelbes Öl, dickflüſſig, geht ziemlich konſtant bei 92° über. Im Geruch nur noch ſchwach an Campher erinnernd, dafür herber und tiefer als die vorhergehende Fraktion. Bei der Fraktionierung wurden zwei Läufe von 68° und 98°/1—2 erhalten. In der letzten Fraktion vermute ich einen Dialdehyd $C_8H_{14}O_2$. Ein Semicarbazon war nicht zu erhalten.

III. Ozoniſation.

Ozoniſations-bedingungen	gr	Ozonid CH	t Fraktionen	gr	C	H
			Erſte Deſtillation			
3,6 % O_3 78 Stunden 70 gr β-Ionon	85 = 81 %		[1]) 44—60°/1—2 [2]) 60—85°/1—2 [3]) 85—92°/1—2 [4]) 93—102°/1—2 [5]) 103—115°/1—2 Reſt verharzt			
			Zweite Deſtillation			
			44—45°/2	0,5	69,59	9,28

Bemerkungen:

Die Zerſetzung dieſes Ozonids wurde, wie auch ſchon bei der II. Ozoniſation, nach der Zinkſtaub-Eiseſſig-Methode durchgeführt. Das Ozonid, das dunkelbraun ausſah und ſchon typiſch zerſetzt nach Ameiſen- und Eſſigſäure roch, wurde in 1 l peroxydfreiem Äther gelöſt und hierzu 140 gr Zinkſtaub (Merck) ſowie 75 ccm Eiseſſig gegeben. Es trat keinerlei ſichtbare Reaktion auf. Nach 4 Stunden wurde vom Zn abgegoſſen und mit friſch gefälltem $CaCO_3$ und Waſſer verſetzt. Nach Aufhören der CO_2 Entwicklung vier Stunden geſchüttelt. Abfiltriert! Zinkſtaub, Waſſer, $CaCO_3$ wurden je zweimal ausgeäthert. Äther abdeſtillieren, Waſſerdampfdeſtillation (Kümmelgeruch)! Dauer der Waſſerdampfdeſtillation ca. 20 Stunden. Die Tagesausbeuten wurden einzeln weiterbehandelt.

1) M.G. (Benzol) 152. Campher- und Pfefferminzgeruch. Reduziert Fehling'ſche Löſung ſchwach. Geronaldehyd ber. 69,17 10,33 M.G. 156. Ein Semicarbazon war nicht zu erhalten.

IV. Ozoniſation.

a) halbozoniſiert.

Ozoniſations-bedingungen	gr	Ozonid CH	t Fraktionen	gr	C	H
			Erſte Deſtillation			
3,1 % O_3 54 Stunden ca. 40 gr β-Ionon	35 = 70 %	$C_{13}H_{20}O_4$ ber. 65,09 8,33 gef. 58,62 8,10	1) 44—57°/2 2) 57–68°/1–2 3) 68—79°/2 4) Reſt verharzt	0,55		
			Zweite Deſtillation			
			30—44°/1—2 44—46°/1—2	0.15	74,49 9,92 74,92 10,02	

Bemerkungen:

Das verbrannte Ozonid war flüſſig. Bei der Waſſerdampfdeſtillation wurde auf CO_2 geprüft mit Barytwaſſer. Es konnte nur eine leichte Trübung feſtgeſtellt werden. Ebenfalls wurde auf Methylglyoxal geprüft mit Dinitrophenylhydrazin und kein Niederſchlag erhalten. Die Fraktion 44—46 °/1—2 reduziert Fehling'ſche Löſung ſchwach und gibt mit Dinitrophenylhydrazin, Phenylſemicarbazid u. Dinitrobenzhydrazid ölige Niederſchläge. Ich vermute hierin ein Oxyd $C_{13}H_{20}O_2$.

3) 78—79 °/2 längere Zeit konſtant.

b) vollozoniſiert

Ozoniſations-bedingungen	gr	Ozonid CH	t Fraktionen	gr	C	H
			Erſte Deſtillation			
3,1 % O_3 85 Stunden ca. 40 gr β-Ionon	55 = 91,5 %	$C_{13}H_{20}O_7$ ber. 54,16 6,94 gef. 54,06 7,15	1) 68—79° / 7 2) 80—90° / 7 3) 90—125° / 7 4) 125—140° / 7	0,85		
			Zweite Deſtillation			
			58—59° / 7 59—64° / 7 5) 97—106 / 17 98—103 / 17		74,42 11,10 75,72 9,56 74,86 10,17	

Bemerkungen:

Das verbrannte Ozonid war fest. Die Prüfung auf CO_2 ergab etwas stärkere Trübung als bei Ozonisation IVa.

2) Oxydationsversuche mit HNO_3 und Chromsäure-Eisessig brachten keine Ergebnisse.
Von der Fraktion 59—64/7 wurde das Mol. Gew. bestimmt (Dioxan, Benzol): 139, 141, 142.

5) Hieraus wurde ein Semicarbazon (P. Ae.) erhalten, F.P. 166°. Cyclo-Citral!

VIII. Ozonisation.

Ozonisations-bedingungen	gr	Ozonid CH		t Fraktionen	gr	C	H
				Erste Destillation			
1 % O_3	24 = 80 %	57,22	7,19	1) 48—53°/2		75,17	10,20
65 Stunden				2) 55—57°/2		76,64	9,59
20 gr β-Ionon				3) 85—95°/2	0,6	77,28	9,48

Bemerkungen:

3) Der hohe Kohlenstoffgehalt deutet auf Trimethylcyclohexanon (C 77,07), doch liegt der Siedepunkt im Vergleich zu den Angaben von *Pummerer* und *Rebmann* zu hoch. Ein Semicarbazon konnte ebenfalls nicht erhalten werden im Gegensatz zu *Pummerer* und *Rebmann*.

IX. Ozonisation.

Ozonisations-bedingungen	gr	Ozonid CH		t Fraktionen	gr	C	H
				Erste Destillation			
5,2 % O_3	45 = 75 %			ausgefroren		71,14	8,13
? Stunden				1) 46—70°/3			
40 gr β-Ionon				2) 70—85°/3			
				3) 85—95°/3			
				4) 65—95°/3			
				Zweite Destillation			
				43—48,5°/3	0,09	71,71	9,36
				48,5—55°/3			
				60—70°/2	0,35	76,24	9,55

Bemerkungen:

2) 80—83/3
3) 92—94/3
} längere Zeit konſtant aber verharzt.

Semicarbazone waren nicht zu erhalten von den Fraktionen 43—48,5/3 ſowie 48,5—55/3. Trotzdem vermute ich hierin den Aldehyd $C_{10}H_{16}O_2$ auf Grund der Analyſe.

Die Fraktion 43—48,5/3 reagiert mit Tetranitromethan nicht, mit Brom nicht und Permanganat wird von ihr ſehr langſam verbraucht.

Die Fraktionen 60—70/2 und 65—95/3 reagieren mit Brom und Tetranitromethan, auch Permanganat wird entfärbt und zwar raſcher als bei der Fraktion 43—48,5/3.

4) ſchwer flüchtig mit Waſſerdampf.

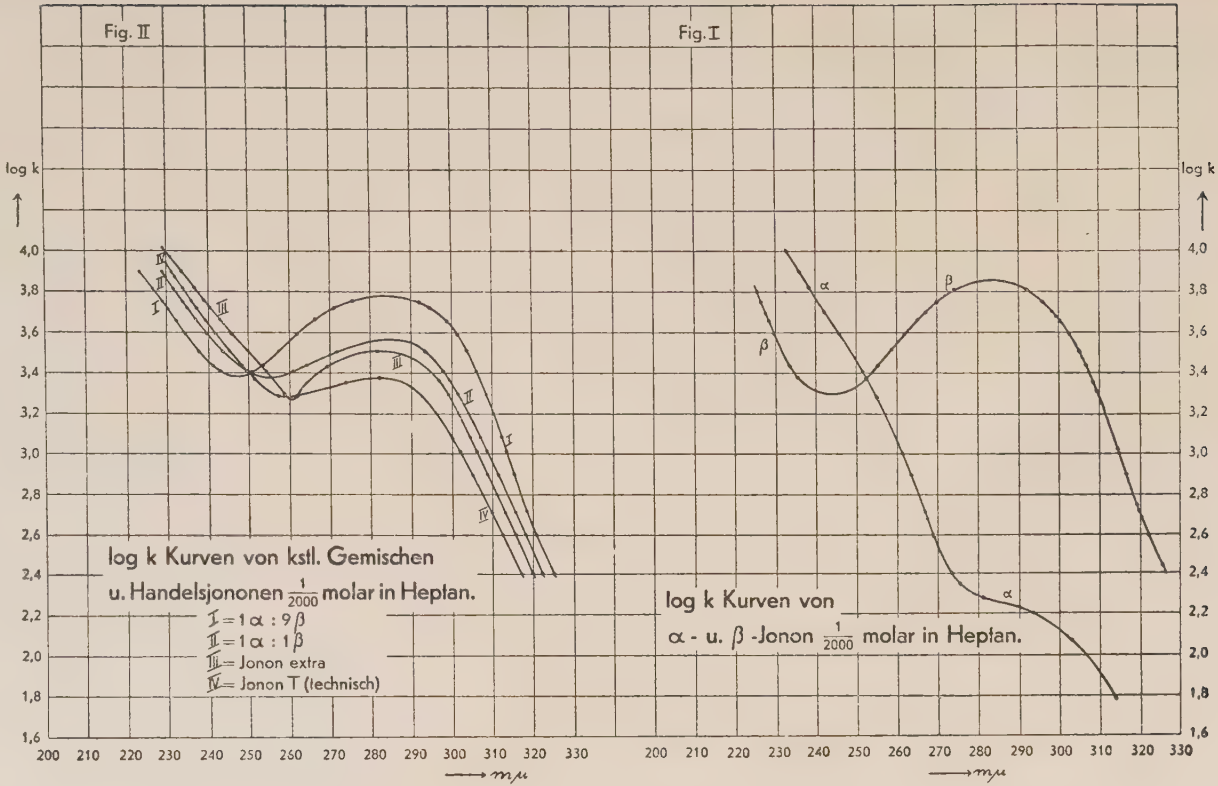


Fig. II
log k
4,0
3,8
3,6
3,4
3,2
3,0
2,8
2,6
2,4
2,2
2,0
1,8
1,6
200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330
mμ
I
II
III
IV
log k Kurven von kstl. Gemischen
u. Handelsjononen 1/2000 molar in Heptan.
I = 1 α : 9 β
II = 1 α : 1 β
III = Jonon extra
IV = Jonon T (technisch)
Fig. I
log k
α
β
log k Kurven von
α - u. β -Jonon 1/2000 molar in Heptan.

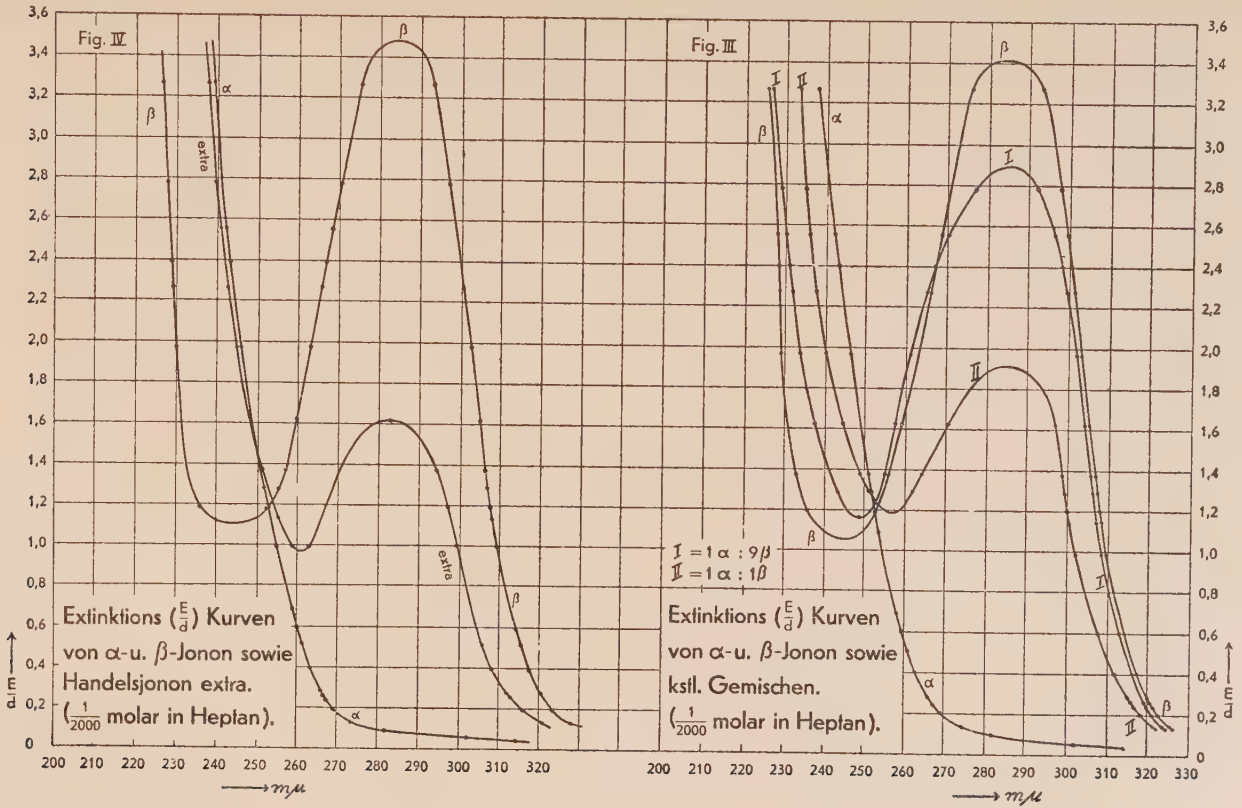


Fig. IV
β
α
extra
extra
β
α
Extinktions (E/d) Kurven
von α-u. β-Jonon sowie
Handelsjonon extra.
(1/2000 molar in Heptan).
E/d
3,6 3,4 3,2 3,0 2,8 2,6 2,4 2,2 2,0 1,8 1,6 1,4 1,2 1,0 0,8 0,6 0,4 0,2 0
200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320
mμ
Fig. III
I
II
β
α
I
II
β
α
I = 1 α : 9 β
II = 1 α : 1 β
Extinktions (E/d) Kurven
von α-u. β-Jonon sowie
kstl. Gemischen.
(1/2000 molar in Heptan).
I
II
β
α
E/d
3,6 3,4 3,2 3,0 2,8 2,6 2,4 2,2 2,0 1,8 1,6 1,4 1,2 1,0 0,8 0,6 0,4 0,2 0
200 210 220 230 240 250 260 270 280 290 300 310 320 330
mμ

Absorptionskurven im Ultraviolett.

Von den in der Chemie benutzten optischen Methoden findet die Messung der Lichtabsorption im Ultraviolett immer größere Anwendung, gestattet sie es u. a. doch, mit ganz wenig Material bestimmte Aussagen über die chemische Konstitution zu machen und Substanzen als solche in Gemischen zu erkennen.

Im vorliegenden Falle wurden die Absorptionsmessungen an α- und β-Ionon mit der Apparatur von G. Scheibe vorgenommen, bei der Lösung gegen Lösungsmittel geschaltet wird. Als Lösungsmittel diente besonders gereinigtes Heptan, das erst unter 190 mμ absorbiert. Bei Lösungen von Substanzen in solchen Medien, die in dem betrachteten Gebiet nicht absorbieren, gilt für Punkte gleicher Helligkeit das Beer-Lambert'sche Gesetz:

$J = J_o \cdot 10^{-kcd}$, worin J_o die Intensität des eintretenden, J die Intensität des austretenden Lichtes, c die Konzentration in Mol/l, d die Schichtdicke in cm und k den molaren Extinktionskoeffizienten bedeuten. Bei der Aufstellung der Absorptionskurven trägt man gewöhnlich den Logarithmus des Extinktionskoeffizienten gegen die Wellenlänge auf. Der Verlauf dieser Kurve ist durch die in der Verbindung vorhandenen chromophoren Gruppen und ihre Stellung zueinander bedingt und für den Körper charakteristisch.

Bei den Iononen (Fig. 1) liegen die Absorptionsbanden im U. V. ziemlich hoch, sodaß mit sehr verdünnten Lösungen (1/2000 molar) gearbeitet werden mußte. So konnte für β-Ionon der Verlauf der Absorption von 300 mμ; log k = 2,4 bis 225 mμ; log k = 3,9 beschrieben werden. Die Kurve weist eine breite hochliegende Absorptionsbande auf mit einem stark ausgeprägten Maximum bei 284 mμ, log k = 3,85; sie durchläuft nun ein Minimum bei 1 = 246 mμ; log k = 3,30, um darauf gegen das äußere U. V. zu einem noch höher liegenden Maximum emporzusteigen.

Aus Messungen an einfachen Ketonen $\frac{R_1}{R_2}>CO$ ist bekannt, daß der CO-Gruppe eine Absorptionsbande mit

Maximum bei 270 mμ zukommt. Dieſe Bande wird durch aliphatiſche Kohlenwaſſerſtoffreſte nur wenig beeinflußt, da dieſe in dem genannten Wellenbereich nicht abſorbieren. Die Abſorptionskurve einer Verbindung ſetzt ſich additiv aus den Abſorptionskurven der einzelnen abſorbierenden Gruppen zuſammen, ſofern ſich dieſe nicht chemiſch beeinfluſſen. Dagegen tritt auch eine optiſche Beeinfluſſung auf, d. h. eine Abweichung von der Additivität, wenn die abſorbierenden Gruppen einer Verbindung ſich gegenſeitig chemiſch beeinfluſſen. Dies iſt z. B. der Fall, wenn konjugierte Doppelbindungen vorliegen.

Bei Betrachtung der Abſorptionskurve von β-Ionon iſt folgendes feſtzuſtellen: Die CO-Bande hat eine merkliche Verſchiebung nach längeren Wellen (270 → 284 mμ) erfahren, was als Wirkung der drei in Konjugation ſtehenden Doppelbindungen zu werten iſt. Der Anſtieg zu einem weiteren Maximum im äußeren U. V. iſt den C=C Doppelbindungen zuzuſchreiben, deren Abſorption unter 200 mμ liegt.

Bei α-Ionon, von deſſen drei Doppelbindungen die der CO-Gruppe nur zu einer C=C Doppelbindung konjugiert iſt, kann man merkwürdigerweiſe eine noch größere optiſche Beeinfluſſung feſtſtellen. Die CO Bande iſt nurmehr angedeutet ohne ausgeprägtes Maximum. Der Kurvenaſt verläuft bis 252 mμ unter (niedrigere Log. k-Werte!) der Kurve des β-Ionons und zwar bis etwa 300 mμ ziemlich ſteil, in dem anſchließenden Wellenbereich bis 275 mμ bedeutend flacher, um dann gegen das kurzwellige U. V. wieder ſteiler und faſt geradlinig emporzuſteigen. Ein Maximum ließ ſich in dem zugänglichen Wellenbereich nicht mehr feſtſtellen.

In Fig. 2 werden die log k-Kurven zweier Ionone des Handels, ſog. Ionon techn. und Ionon extra, die ja Gemiſche aus α- und β-Ionon darſtellen, in Vergleich geſetzt mit den Kurven zweier künſtlich hergeſtellter Gemiſche aus reinem α- und β-Ionon (Kurve I = Gemiſch 1 : 9, Kurve II = Gemiſch 1 : 1). Man ſieht, daß die Kurve I faſt völlig der Kurve des reinen β-Ionons gleicht (Fig. 1), nur liegt das Maximum etwas tiefer, das Minimum höher und etwas nach längeren

Wellen verſchoben. Mit zunehmendem Gehalt an α-Ionon tritt die Verflachung der CO-Bande immer ſtärker hervor, wie die Kurve des Gemiſches aus gleichen Teilen α- und β-Ionon beweiſt (Kurve II). Da die Kurven III und IV noch flacher verlaufen als II, kann man daraus ſchließen, daß in den techniſchen Iononen der Gehalt an α-Ionon einen größeren Prozentſatz ausmacht. Wie die ſpektrograph. Konz. Beſt. ergeben hat, beſteht das Ionon techn. (Kurve IV) aus etwa 80 % α- und 20 % β-Ionon, trotzdem iſt aber noch ein deutlich ausgeprägtes Maximum der CO-Bande vorhanden.

Konzentrationsbeſtimmung von α- und β-Ionon in Gemiſchen.

Außer zur Charakteriſierung und Erkennung eines Stoffes kann das Abſorptionsſpektrum auch zur Konzentrationsbeſtimmung der Beſtandteile eines Gemiſches dienen.

Im vorliegenden Falle wäre die Möglichkeit gegeben, in techniſchen Iononen den Gehalt an α- und β-Ionon unter weniger Zeitaufwand und mittels geringerer Subſtanzmengen zu beſtimmen als mit Hilfe der rein chemiſchen Methoden.

Zur Konzentrationsbeſtimmung benutzt man die Beziehung: Geſamtextinktion eines Gemiſches = Summe der Einzelextinktionen. Bezeichnet man mit E die Geſamtextinktion eines Gemiſches aus den Verbindungen A und B, mit k_A, k_B die Extinktionskoeffizienten der Komponenten, mit C_A und C_B die Einzelkonzentrationen im Gemiſch und mit d die Schichtdicke, ſo gilt:

$$E = k_A \cdot c_A \cdot d + k_B \cdot c_B \cdot d \text{ oder}$$

$$\frac{E}{d} = k_A \cdot c_A + k_B c_B \cdot$$

Dieſe einfache Gleichung beſteht nur dann zu Recht, wenn die beiden Komponenten keine neue Verbindung bilden. Es mußte alſo im Falle der Ionone zunächſt feſtgeſtellt werden, ob dieſe Bedingung erfüllt iſt, d. h. ob ſich nicht teilweiſe eine Molekülverbindung zwiſchen α- und β-Ionon

bildet. Zu dieſem Zwecke wurde das Geſetz an der Extinktionskurve (E/d-Werte gegen die Wellenlängen aufgetragen!) eines eigens im Verhältnis 1 : 1 hergeſtellten Gemiſches von α- und β-Ionon geprüft. Es hat ſich gezeigt, daß das Geſetz gilt; die beiden Ionone bilden demnach keine Molekülverbindung.

Da in obiger Gleichung zwei Unbekannte, c_A und c_B, vorkommen, iſt allgemein zur Auflöſung die Kenntnis der Extinktionskoeffizienten k_A und k_B der Komponenten für mindeſtens zwei Wellenlängen erforderlich. Am beſten ſtellt man die E/d-Kurven ſowohl des Gemiſches als auch der reinen Komponenten auf. Nun liegen im Falle der Ionongemiſche gleiche Molekulargewichte der Komponenten vor. Es läßt ſich daher eine einfachere Beziehung aufſtellen, die außerdem die Konzentration mittels der Kenntnis der Abſorptionskoeffizienten k für nur e i n e Wellenlänge zu beſtimmen geſtattet:

$$\frac{E}{d}\,\text{Miſchg.} = k_\alpha \cdot c_\alpha \cdot f + k_\beta \cdot c_\beta \cdot (1-f).$$

Darin bedeuten k_α, k_β die Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten, c_α und c_β die mol. Konzentrationen, in denen α und β gemeſſen worden ſind, und f den Anteil an α- und (1—f) den Anteil an β-Ionon im Gemiſch. Die Gleichung kann auch geſchrieben werden:

$$\text{A)}\quad \frac{E}{d}\,\text{Miſchg.} = \frac{E}{d}_\alpha \cdot f + \frac{E}{d}_\beta \cdot (1-f) \text{ oder}$$

$$f = \frac{\frac{E}{d}\,M \;-\; \frac{E}{d}_\beta}{\frac{E}{d}_\alpha \;-\; \frac{E}{d}_\beta}$$

Die $\frac{E}{d}$ Werte können aus den Extinktionskurven der reinen Komponenten bzw. der Miſchungen als Ordinaten entnommen werden. Mittels obiger Beziehung erhält man alſo direkt die Prozentzahlen. Dabei braucht die Geſamtkonzentration der Miſchung nicht bekannt zu ſein.

Iſt die Geſamtkonzentration bekannt, ſo laſſen ſich mit Hilfe folgender einfacher Gleichung die Einzelkonzentrationen als ſolche erhalten, wenn Gemiſche von Stoffen mit gleicher Molekülgröße vorliegen:

$$\frac{E}{d}M = k_1 \cdot c_1 + k_2 \cdot (c - c_1); \quad \frac{E}{d}M = c_1 \cdot (k_1 - k_2) + c \cdot k_2$$

B)
$$c_1 = \frac{\frac{E}{d}M - c \cdot k_2}{k_1 - k_2}$$

Darin bedeuten k_1, k_2 die Extinktionskoeffizienten der reinen Komponenten, c die bekannte Geſamtkonzentration der Miſchung, c_1 die unbekannte Konzentration der einen Komponenten im Gemiſch.

Fig. 3 zeigt die Extinktionskurven von reinem α- und β-Ionon, ſowie von Gemiſchen, die beide im Verhältnis 1:1 und 1:9 enthalten. In Fig. 4 findet ſich die Kurve eines techniſchen Ionons (extra), wieder im Vergleich mit den Kurven der Komponenten.

Die Auswertung der Kurven zur Konzentrationsbeſtimmung erfolgte nach dem oben angegebenen Geſetz (A). Die nachſtehende Tabelle enthält für jede Miſchung eine Reihe von aus den Kurven errechneten Werten.

mμ	Gemiſch 1:1 ber.		Gemiſch 1:9 ber.		Ionon extra		Ionon techn.		mμ
	50%	50%	10%	90%	—	—	—	—	
240	50%	50%	19%	81%	—	—	—	—	—
260	46%	54%	8%	92%	60%	40%	76%	24%	301
281	47%	53%	17%	83%	65%	35%	80%	20%	310
305	52%	48%	14%	86%	60%	40%	78%	22%	305
314	52%	48%	14%	86%	66%	34%	79%	21%	314
gef.	49.4%	50.6%	14.4%	85.6%	62.8%	37.2%	78.3%	21.7%	gef.

Bei dem im Verhältnis 1:1 hergeſtellten Gemiſch konnten die Werte mit einer Fehlergrenze von ± 3—5 % wiedergefunden werden. Dies iſt auch die durchſchnittliche Genauigkeit der photographiſchen Methode der Lichtabſorption; mit der photoelektriſchen Methode läßt ſich die Fehlergrenze von 1 % unterſchreiten.

Bei den Iononen, die im ſelben Spektralbereich abſorbieren, ſind die Verhältniſſe am günſtigſten, wenn ungefähr gleiche Teile α- und β-Ionon vorliegen. Die Fehlergrenze von ± 5 % läßt ſich innehalten bis zu einem Verhältnis 1 : 4 der Komponenten. Beim Verhältnis 1 : 9 iſt die Konzentrationsbeſtimmung in unſerem Fall größeren Schwankungen unterworfen. So konnten brauchbare Werte nur beim Minimum erhalten werden.

Die Konzentrationsbeſtimmung der beiden unterſuchten techniſchen Ionone kann innerhalb der angegebenen Fehlergrenze als richtig angeſehen werden. Ionon techn. beſteht demnach aus etwa 80 % α- und 20 % β-Ionon, Ionon extra aus 60 % α- und 40 % β-Ionon. Als Fehlerquelle, die dies Reſultat beeinträchtigt haben könnte, kommen eventuelle Verunreinigungen des Handelsjonons durch Pſeudojonon, Citral, Cyclocitral etc. in Frage.

Liegen die charakteriſtiſchen Abſorptionsbanden der zu beſtimmenden Stoffe in verſchiedenen, weiter auseinander liegenden Wellenbereichen, wie z. B. bei Benzol und Alkohol, ſo können ſogar mit der photographiſchen Methode noch Spuren des einen Stoffes im anderen beſtimmt werden. So iſt es möglich, im ſog. Young'ſchen Alkohol (mit Benzol abſolut gemachter Alkohol) noch 0,001 % Benzol nachzuweiſen [1]).

Anhang.

Über ein Trimethylcyclohexanon aus Labdanumöl.

Wie ich in der Einleitung erwähnte, beſtand ein Teil meiner Aufgabe darin, aus Labdanumöl — genau wie die franzöſiſchen Forſcher *Maſſon* und *Cornubert* — ein Trimethylcyclohexanon zu iſolieren und es zu vergleichen mit dem von *Pummerer* und *Rebmann* aus β-Ionon erhaltenen.

Die Darſtellung des reinen Labdanumöls als Ausgangsmaterial für das Trimethylcyclohexanon geſtaltete ſich weit ſchwieriger als nach der Literatur anzunehmen war. Zu-

1) B. 60, II, 2341, (1927).

nächst einmal mußte die Frage entschieden werden, ob spanisches oder französisches Rohöl verwendet werden sollte. Wenn ich auch das spanische Öl für das bessere und vor allem reinere von beiden halte, entschied ich mich für meine ersten Versuche doch zur Aufarbeitung von französischem Öl, in der Annahme, daß die französischen Forscher sicher auch ein heimisches Produkt verwendet haben dürften. Diese Frage ist deshalb so wichtig, weil die käuflichen Labdanumöle alle mehr oder weniger unrein sind. Um eine bessere parfümistische und fixierende Wirkung zu erzielen, werden dem reinen Labdanumöl meist andere Resinoide ähnlichen Charakters hinzugefügt, sodaß die Komposition zwar technisch vielleicht besser brauchbar ist, für eine wissenschaftliche Untersuchung aber kein genügend definiertes Ausgangsmaterial darstellt. Da ich aber möglichst dieselben Bedingungen, die *Masson* und *Cornubert* eventuell bei ihren Arbeiten hatten, erreichen wollte, mußte ich diese Ungenauigkeiten mit in Kauf nehmen. Für den anderen Fall aber, daß wirklich absolut reines Labdanumöl von ihnen verwendet worden war, stellte ich mir selbst aus spanischer „Labdanum ciste" Droge ein Öl durch Wasserdampfdestillation her, das — sofern nicht auch die Droge bereits „verfeinert" war — unbedingt rein sein mußte. Die Ausbeute an Reinöl war allerdings sehr gering. Aus ca. 5 kg Droge erhielt ich ca. 14 gr goldgelben Öls, das einen K. P. von 50-185 0/14 aufwies. Diese Daten decken sich mit den Angaben von *Masson* der 50—185 0/15 als Siedepunkt anführt [1]). Nur war meine Ausbeute wesentlich schlechter. Während in der französischen Arbeit eine Ergiebigkeit von minimal 0,7 % erwähnt wird, erreichte ich lediglich 0,3 %. Als besonders erschwerend trat zum Schluß noch der Umstand hinzu, daß sich die Beschaffung neuen Ausgangsmaterials — sowohl französischen Öls als auch spanischer Droge — als derart schwierig erwies, daß ich die Versuche über das Trimethylcyclohexanon frühzeitig abbrechen mußte.

1) Compt. rend. Acad. Sciences 154, 157 (C. 1912, I. 1215).

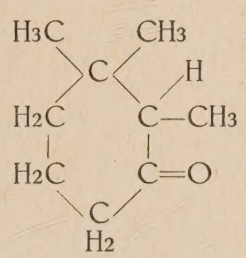
I. Trimethylcyclohexanon-Semicarbazon.

Die Aufarbeitung des französischen und spanischen Labdanumöls wurde unter genauer Innehaltung der von *Masson* veröffentlichten Bedingungen [1]) ausgeführt. So erhielt ich auch die von ihm vorgefundenen Fraktionen 69—79 °/14 und 85—90 °/14. Mein Hauptaugenmerk richtete ich auf die das Trimethylcyclohexanon enthaltende I. Fraktion von 69—79 °/14 und hierbei interessierte mich wiederum besonders das zu erwartende Semicarbazon, da ich trotz wiederholter Versuche nach verschiedenen Methoden kein Oxim erhalten konnte, wie es *Masson* angibt und woraus er sein Keton isolierte und ins Semicarbazon überführte. Ich erhielt mit Semicarbazid H Cl auch leicht und in relativ guter Ausbeute einen sehr schön einheitlich kristallisierenden weißen Niederschlag, welcher getrocknet den F. P. 214 ° ergab. Dieser Schmelzpunkt ist nun nur 2 ° niedriger als der von *Cornubert* angegebene [2]), was man ja genau wie dort durch Verunreinigungen mit Dimethylcyclohexanon erklären könnte. Um aber sicher zu gehen, kristallisierte ich den eigentlich genügend reinen Körper noch zweimal aus 50 %igem Alkohol um. Hierbei stieg der Schmelzpunkt sofort bei der ersten Umkristallisation auf 247—248 ° und wurde beim zweitenmal mit 248 ° konstant. Dieser Vorgang wiederholte sich bei verschiedenen Ansätzen. Die Mikroanalyse bewies die Annahme, daß sich Hydrazodicarbonamid gebildet hatte, ähnlich wie es *Cornubert* bereits beim Tetramethylcyclohexanon [2]) sowie z. T. auch beim Trimethylcyclohexanon selbst beobachtet hatte.

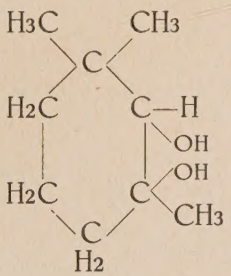
Die Analyse des bei 214 ° schmelzenden Produktes gab keinerlei Anhaltspunkte. Die Substanz erwies sich derart hygroskopisch, daß das Verbrennungsresultat keine Bedeutung hat. Außerdem ergab die Mikroverbrennung noch einen Rückstand von 25 %. Ein neu angesetzter Versuch verunglückte leider. Da aber, wie bereits an anderer Stelle erwähnt, kein neues Ausgangsmaterial besorgt werden konnte, mußten die Versuche am Labdanumöl eingestellt werden.

2) Bull. Soc. chim. France (4) 41, 894 (1927) C 1927, III, 1261.

Wenn auch ſomit ein Vergleich zwiſchen dem von *Pummerer* und *Rebmann* ſowie *Maſſon* und *Cornubert* gefundenen Trimethylcyclohexanon nicht durchgeführt werden konnte, ſo erſcheint mir doch der Schluß, daß es ſich um Iſomere handelt, ſchon allein auf Grund des verſchiedenen Verhaltens der Semicarbazone, berechtigt. Das von *Pummerer* und *Rebmann* beſchriebene Semicarbazon läßt ſich leicht und ohne Zerſetzung umkriſtalliſieren und gibt außerdem gut ſtimmende Analyſenwerte[3]), welche in den franzöſiſchen Arbeiten fehlen und von mir zwar verſucht, aber ebenfalls nicht erhalten wurden. Die Formel



entſtanden durch Pinakolinumlagerung aus dem intermediär gebildeten Glykol



ſteht demzufolge mehr als früher zur Diskuſſion.

3) IV. Mitt. B. 66,800 (1933).

Lebenslauf.

Am 25. Februar 1909 wurde ich, Gerd Fritz Richter, als Sohn des Fabrikbeſitzers Curt Richter und ſeiner Ehefrau Roſe geb. Steffens in Magdeburg geboren. Ich bin evangeliſcher Konfeſſion.

Nach dem Beſuch der Vorſchulen trat ich in das Reform-Realgymnaſium zu Magdeburg ein und legte dort am 18. Februar 1927 meine Reifeprüfung ab.

Nach einjähriger praktiſcher Tätigkeit als kaufmänniſcher Lehrling und Arbeiter wandte ich mich dem Studium zu und hörte an der Univerſität Leipzig Chemie und Nationalökonomie. Meine chemiſchen Studien ſetzte ich dann in München und Erlangen, wo ich im Sommer 1932 und Frühjahr 1934 mein I. und II. Verbandsexamen ablegte, fort.